



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**PAAVO HEIKKILÄ**  
**SÄHKÖDYNAAMINEN PIENHIUKKASLOUKKU JÄÄNUKLE-**  
**AATIOHIUKKASTEN OPTISEEN ALKUAINESANALYSOINTIIN**

Diplomityö

Tarkastajat: prof. Jorma Keskinen ja  
assoc. prof. Juha Toivonen  
Teknis-luonnontieteellisen tiedekunnan  
dekaani on hyväksynyt tarkastajat ja  
aiheen 8.8.2018

# TIIVISTELMÄ

**PAAVO HEIKKILÄ:** Sähködynaaminen pienhiukkasloukku jäänukleaatiohiukkasten optiseen alkuaineanalysointiin

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, vi + 66 sivua

Joulukuu 2018

Teknis-luonnontieteellinen DI-tutkinto-ohjelma

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: prof. Jorma Keskinen ja assoc. prof. Juha Toivonen

Avainsanat: aerosoli, jäänukleaatio, sähködynaaminen tasapaino, laser-indusoitu plasmaspektroskopia, alkuaineanalyysi

Diplomityössä esitellään uusi reaaliaikainen mittausmenetelmä pienhiukkasten alkuaineanalyysin suorittamiseksi. Menetelmä perustuu hiukkasen sähködynaamiseen tasapainoon sekä laser-indusoituun plasmaspektroskopiaan, jotka ovat omilla tieteenaloillaan tunnettuja ja suosittuja analyysimenetelmiä. Nykyisellään pienhiukkasten reaaliaikainen alkuaineanalyysi lepää aerosolimassaspektroskopian harteilla, mutta kompaktimpaan, kevyempään ja helppokäyttöisempään mittausvälineeseen on tarvetta esimerkiksi jäänukleaatiohiukkastutkimuksessa.

Menetelmän toimivuutta tutkittiin numeerisesti ja kokeellisesti, ja tuloksia verrattiin aikaisempaan teoriaan ja tutkimukseen. Tutkimuksessa varmistettiin menetelmän toimivuus alkuaineanalyysiin ja saavutettiin lisätietämystä sähködynaamisen tasapainokammion toiminnasta mikrometrin hiukkaskokoluokassa. Tämän lisäksi valmistettiin ja karakterisoitiin uudentyyppinen aerosolivaraaja, jolla voidaan varata kyseisen kokoluokan hiukkasia suuren sähkökentän avulla aiempaa suurempiin vaaruslukuihin.

Kehitetyn aerosolivaraajan avulla analyysimenetelmä saatiin toimimaan läpimitaltaan yli 800 nanometrin hiukkasille. Toistaiseksi analyysi voitiin toteuttaa manuaalisesti likimain nopeudella yksi hiukkanen minuutissa, eli tärkeä jatkokehityskohde on analyysin automatisointi ja nopeuden kasvattaminen.

Emissiospektrien keräyksessä päädyttiin käytännössä sadan prosentin laserin osumataarkkuuteen. Kun menetelmällä analysoitiin kaoliinihiukkasia suoraan kaasufaasista, niiden emissiospektreistä kyettiin erottamaan alumiinin perustason hienorakenne ja vähentämään oleellisesti mittausartefaktina esiintyvän kalsiumin emissiota verrattuna vesiavusteisesti pirskotettuihin samanlaisiin hiukkasiin.

## ABSTRACT

**PAAVO HEIKKILÄ:** Electrodynamic balance for the optical elemental analysis of ice-nucleating particles

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, vi + 66 pages

December 2018

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Advanced Engineering Physics

Examiners: prof. Jorma Keskinen and assoc. prof. Juha Toivonen

**Keywords:** aerosol, ice-nucleating particles, electrodynamic balance, laser-induced breakdown spectroscopy, elemental analysis

In this thesis a new method is presented for the realtime elemental analysis of aerosol particles. The method is based on electrodynamic balance and laser-induced breakdown spectroscopy, which are popular and well known methods in their particular branches of science. Nowadays the realtime elemental analysis of particles is mostly based on aerosol mass spectrometry, but there is demand for a lighter, more compact and easier-to-use device in the field of ice nucleation studies, for example.

Experimental and numerical studies were conducted and the results were compared to previous research and theory. More knowledge on the electrodynamic balance theory in the scale of one micrometer particles was developed and the functionality of the method was confirmed. In addition to that, a new aerosol charger was designed, built and characterized. With the new charger bigger charging states were achieved than before.

The analysis method was found to be applicable for particles bigger than 800 nanometers in diameter. For now, the analysis can be conducted with speed of ca. one particles per minute, i.e. the automatization and expediting of the process is found to be an important next state of research.

Practically a 100 % hit rate of the laser was achieved in the analysis. When analyzing kaolinite particles straight from the ambient sample air, the fine structure of aluminium ground state was easily detected and the calcium artefact was found to vanish when compared to water-generated kaolinite particles.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty osana Suomen Akatemian rahoittamaa ICINA-projektia (*Ice Clouds and Ice Nucleation in the Arctic*), jonka tavoitteena on tutkia aerosolien ja Arktisten alueiden pilvien välistä dynamiikkaa erityisesti jäänmuodostumisen kannalta. Työ toteutettiin Tampereen teknillisessä yliopistossa Fysiikan laboratorion Aerosolifysiikan tutkimusyksikön sekä Fotoniikan laboratorion yhteistyössä. Lisäksi projektissa yhteistyökumppaneina toimivat Helsingin Yliopisto, Itä-Suomen Yliopisto ja Ilmatieteen laitos. Olen kiitollinen mahdollisuudesta yhteistyöhön alan asiantuntijoiden kanssa. Olen myös kiitollinen kokemastani tilaisuudesta vaikuttaa perustutkimuksen kautta yhteisen hyvinvoinnin edistämiseen ja planeettamme säilymiseen elinkelpoisena myös tuleville sukupolville.

Haluan kiittää ohjaajiani prof. Jorma Keskistä ja assoc. prof. Juha Toivosta asiantuntevasta ja kärsivällisestä ohjauksesta. Olette luoneet ryhmäni ilmapiiriin, jossa kynnys toisten auttamiseen ja avun pyytämiseen on matala, mikä nopeuttaa erityisesti nuorempien tieteenharjoittajien alkuun pääsemistä. Avunannosta diplomityötutkimukseen haluan ilmiantaa Aerosolifysiikan yksiköstä Anssi Arffmanin (nyk. Dekati Ltd.), Sampo Saaren (nyk. VTT), Anssi Järvisen, Antti Rostedtin ja Janne Huhtalan, jotka auttoivat niin alkuun pääsemisessä, teknisissä ongelmissa kuin mitaustulosten tuottamisessakin. Fotoniikan laboratoriosta vastaavissa asioissa auttoivat Jussi Rossi sekä Jan Viljanen. Suuret kiitokset avunannosta!

Asiallisen työn vastapainona epäasiallinen ajanvietto kahvihuoneessa on ollut erinomainen lisä työhyvinvointiin. Tästä on kiittäminen koko Aerosolifysiikan yksikön henkilöstöä, teidän kanssanne on ilo työskennellä ja viettää aikaa. Vapaa-ajalla aivoni ovat tuulettuneet tehokkaasti opiskelu- ja työasioista, mistä kiitän ystäviäni sekä erityisesti avovaimoani Mariaa.

Perhettäni haluan kiittää optimaalisen kasvualustan luomisesta. Olen saanut korvaamatonta tukea unelmieni tavoitteluun sekä kärsivällistä ja viisasta ohjausta elämän vaihtelevissa tilanteissa.

Tampereella 5.11.2018

Paavo Heikkilä

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Jäänukleaatiohiukkaset . . . . .	3
2.1 Heterogeeninen jäätyminen . . . . .	3
2.2 Jäänukleaatiota aiheuttavat hiukkaset . . . . .	4
2.3 Jäänukleaatiohiukkasten kokeelliset tutkimusmenetelmät . . . . .	7
3. Laser-indusoitu plasmaspektroskopia . . . . .	11
3.1 Emissiospektroskopia . . . . .	12
3.2 LIBS . . . . .	14
3.3 Suorituskyky . . . . .	16
4. Sähködynaaminen tasapaino . . . . .	18
4.1 Aerosolihiukkasen sähköinen varaaminen . . . . .	20
4.2 Elektrodikonfiguraatioita ja käyttökohteita . . . . .	23
4.3 Matemaattinen käsittely . . . . .	25
5. Mittausmenetelmä ja mittalaitteisto . . . . .	28
5.1 Hiukkasvaraaja . . . . .	29
5.2 Mittalaitteisto . . . . .	31
5.3 Analysointimenetelmä . . . . .	33
6. Tulokset ja analyysi . . . . .	37
6.1 Hiukkasvaraaja . . . . .	37
6.2 Tasapainokammio . . . . .	42
6.3 Optiset mittaukset . . . . .	52
7. Yhteenveto . . . . .	55
Lähteet . . . . .	57

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

ASD	Atomispektritietokanta (eng. <i>Atomic Spectra Database</i> )
BNC	Bayonet Neill-Concelman (liitintyyppi)
CMOS	CMOS-kenno (eng. <i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i> )
DAQ	Data acquisition
DMA	Differential mobility analyzer
DOS	Dioktyyli-sebakaatti
EDB	Sähködynaaminen tasapaino (eng. <i>Electrodynamic balance</i> )
ICCD	Vahvistettu CCD-kenno (eng. <i>Intensified charge-coupled device</i> )
LIBS	Laser-indusoitu plasmaspektroskopia (eng. <i>Laser-induced breakdown spectroscopy</i> )
NIST	National Institute of Standards and Technology
SCAR	Single-Charged Aerosol Reference

$A$	Pinta-ala
$B$	Hiukkasen mekaaninen liikkuvuus
$\mathbf{B}$	Magneettikenttävektori
$c$	Valon nopeus tyhjiössä
$C_c$	Cunninghamin liukukorjauskerroin
$D_p$	Pienhiukkasen läpimitta
$e$	Alkeisvarauksen suuruus
$E$	Energia; Sähkökenttä
$\mathbf{E}$	Sähkökenttävektori
$f$	Taajuus
$\mathbf{F}$	Voimavektori
$h$	Planckin vakio
$I$	Sähkövirta
$k$	Bolzmännin vakio
$m$	Massa
$n$	Hiukkasen alkeisvarausten määrä
$n_s$	Potentiaalisesti aktiivisten jäätymispaikkojen määrä pienhiukkases- sa
$N$	Ionikonsentraatio
$p$	Pearsonin korrelaatiokerroin
$q$	Sähkövarauksen suuruus
$Q$	Tilavuusvirtaus
$\mathbf{r}$	Paikkavektori

$t$	Aika
$T$	Absoluuttinen lämpötila
$\mathbf{v}$	Nopeusvektori
$z$	Hiukkasen paikka tasapainokammion symmetria-akselia pitkin
$Z$	Sähköinen liikkuvuus
$\beta$	Tasapainokammion vaihtojännittekentän vahvuusparametri
$\gamma$	Nesteen pintajännitys
$\delta$	Tasapainokammion ilmanvastusparametri
$\epsilon_0$	Tyhjiön permittiivisyys
$\epsilon$	Suhteellinen permittiivisyys
$\eta$	Viskositeetti
$\lambda$	Fotonin aallonpituus
$\xi$	Sähkökentän suunnattu derivaatta
$\rho$	Tiheys
$\tau_{ef}$	Tasapainoasemaan hakeutuvan hiukkasen efektiivinen relaksaatioai- ka
$\chi$	Hiukkasen vastusvoimaan vaikuttava muotoparametri
$\omega$	Vaihtojännitteen kulmataajuus

# 1. JOHDANTO

Pilvillä on merkittävä vaikutus maapallon ilmastoon. Kesäpäivänä pilven varjossa on viileämpää kuin suorassa auringonvalossa, mutta talvipakkasilla pilviset yöt ovat usein lämpimämpiä kuin pilvettömät. Moisten arkisten havaintojen lisäksi myös tieteellisen näytön perusteella pilvet voivat sekä viilentää että lämmittää ilmastoa (Boucher et al. 2013). Tämä johtuu siitä, että pilvet heijastavat lämpösäteilyä molempiin suuntiin: auringosta tulevaa säteilyä takaisin avaruuteen ja maapallosta lähtevää takaisin kohti maanpintaa. Yksittäisen pilven lämmittävä tai viilentävä vaikutus riippuu pilven ominaisuuksista, kuten esimerkiksi optisesta paksuudesta (Twomey 1974), korkeudesta (Shupe ja Intrieri 2004), sekä pilven vesihiukkasten faasista ja lukumäärästä (Murray et al. 2012). Edellämainittuihin pilvien ominaisuuksiin vaikuttavat merkittävästi ilmakehässä olevat pienhiukkaset, sillä ne toimivat vesi- ja jäähiukkasten tiivistymisytiminä (Murray et al. 2012).

Kansainvälisen ilmastonmuutospaneelin IPCC:n viimeisimmän arvion mukaan pilvillä ja aerosoleilla on vallitsevassa ilmastossa nettoviilentävä vaikutus, eli niiden aiheuttama säteilypakote on negatiivinen (Boucher et al. 2013). Säteilypakote saattaa kuitenkin muuttua ilmaston lämmetessä, sillä on arvioitu, että maanpinnan lämpötilan nousu johtaa pilvien lämmitysvaikutuksen voimistumiseen (Boucher et al. 2013). Kuitenkin sekä nykytilanteen että tulevaisuuden ymmärtäminen ja ennustaminen on hankalaa ja epävarmaa, sillä pilvien ominaisuudet sekä muodostumis- ja säteilypakotemekanismit ovat monimutkaisia ja vaativat ymmärtämistä mikrotasolta aina globaalin mittakaavan ilmiöihin asti. Pilvet ja aerosolit ovatkin – monimutkaisuudestaan johtuen – olleet suurin epävarmuustekijä säteilytasapainon arvioimisessa ja sen tulevaisuuden ennustamisessa IPCC:n raporteissa.

Eräs lisätutkimusta kaipaava ja ilmaston kannalta potentiaalisesti tärkeä pilvityyppi on sekoitetun olomuodon pilvi (eng. mixed-phase cloud), jossa vesi esiintyy kolmessa pääfaasissaan: kaasuna, nesteinä ja jäänä (Murray et al. 2012; Korolev et al. 2017). Kyseisiä pilviä esiintyy troposfäärissä  $-38$  ja  $0$  °C:n välisissä lämpötiloissa joka puolella maapalloa, ollen erityisen yleisiä lähestyttäessä maapallon napoja. Arktisilla alueilla sekoitetun olomuodon pilvet aiheuttavatkin suuren vaikutuksen säteilytasapainoon (H. Morrison et al. 2012) sekä sademääriin. Tutkimuksen mu-



kaan jäähiukkasten määrä pilvessä säätelee oleellisesti säteilytasapainoa (Murray et al. 2012) sekä suoraan sirontaominaisuuksiensa (Mishchenko et al. 1996) kautta että epäsuorasti sateen muodostumista kontrolloimalla (Lohmann ja Diehl 2006), vaikuttaen pilven elinaikaan. Jäähiukkasten määrää pilvessä rajoittaa taas sopivien aerosolihiukkasten saatavuus pilvessä (DeMott et al. 2010), sillä alijäähtynyt vesi jäätyy homogeenisesti – eli ilman sopivaa jäätymisydintä – vasta  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa (Koop et al. 2000). Tietyn tyyppiset pienhiukkaset aiheuttavat kuitenkin veden jäätymisen jo korkeammassa, jopa  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa (Maki et al. 1974). Jäätä ympärilleen muodostavia hiukkasia kutsutaan tässä diplomityössä *jäänukleaatiohiukkasiksi* (eng. *ice-nucleating particle*).

Sekoitetun olomuodon pilvien dynamiikan syvällisen ymmärtämisen puutteen on arveltu olevan yksi suurimpia virhelähteitä edelläkin mainittujen laskennallisten ilmastomallien ja -ennusteiden toimivuudessa (Boucher et al. 2013; Korolev et al. 2017). Lisätutkimusta kaivataan erityisesti jäänukleaatiohiukkasten roolista pilvissä, jotta malleja ja ennusteita saadaan tarkennettua ja täten tuotettua luotettavampaa tietoa esimerkiksi poliittisen päätöksenteon taustalle.

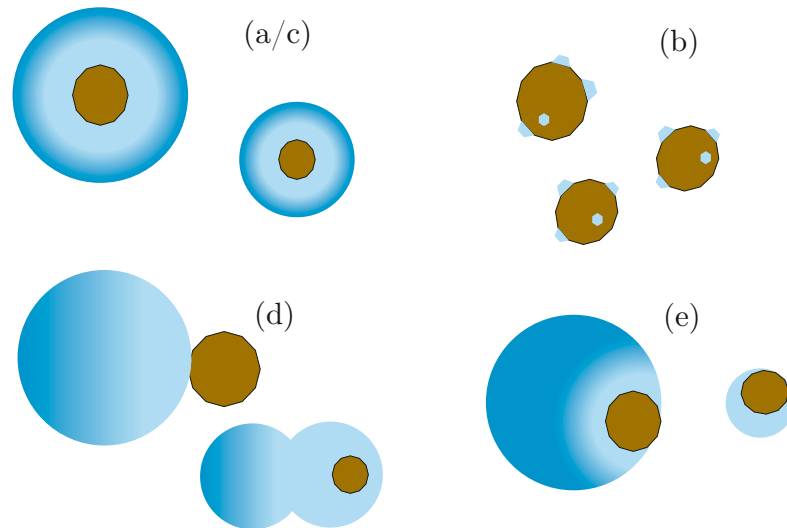
Seuraavassa luvussa perehdytään jäänukleaatiohiukkasten ominaisuuksiin ja tutkimukseen. Tämän jälkeen esitellään menetelmä, jolla voidaan sähködynaamista pienhiukkasloukkua ja laser-indusoitua emissiospektroskopiaa hyödyntäen analysoida pienhiukkasen alkuainekoostumusta, josta voidaan päätellä asioita esimerkiksi hiukkasen alkuperästä ja biologisesta taustasta. Laitekokoonpano voidaan toteuttaa riittävän kevyenä ja kompaktina esimerkiksi jäänukleaatiohiukkasten tutkimiskäyttöön. Lopuksi esitellään alustavia mittaustuloksia ja suorituskykyarvioita kyseisellä laitekokoonpanolla sekä pohditaan jatkokehitys- ja käyttökohteita mittalaitteistolle.

## 2. JÄÄNUKLEAATIOHIUKKASET

Jäänukleaatiohiukkaset mahdollistavat veden heterogeenisen jäätyminen (kts. seuraava kappale) pilvissä. Tässä luvussa käsitellään yksittäisten jäänukleaatiohiukkasten tutkimusta ja karakterisointia, aloittaen jäätymisprosessien erittelystä. Tämän jälkeen käsitellään tavallisia jäätä katalysoivia hiukkastyyppejä sekä jäänukleaatiohiukkasten tutkimusmenetelmiä. Jään katalysoimisella tarkoitetaan tässä luvussa jäänmuodostusprosessin tehostamista analogisesti kemiallisen reaktion katalysoimisen kanssa.

### 2.1 Heterogeeninen jäätyminen

Heterogeeninen jäätyminen tarkoittaa tilannetta, jossa veden jäätymistä katalysoi vuorovaikutus jonkin ulkopuolisen – esimerkiksi aerosolihiukkasen – pinnan kanssa. Aerosolihiukkasen aiheuttama heterogeeninen jäätyminen voidaan jakaa jäätymisprosessin mukaisesti ainakin viiteen luokkaan (Murray et al. 2012), jotka ovat: (a) *Immersiojäätyminen*, jossa vesipisaraan uponnut aerosolihiukkanen katalysoi jäätyksen alkaen hiukkasen ja nesteen rajapinnasta, (b) *depositiojäätyminen*, jossa vesihöyry härmistyy suoraan aerosolihiukkasen pinnalle, (c) *kondensaatiojäätyminen*, jossa vesihöyryä ensin tiivistyy nesteeksi hiukkasen pinnalle, jonka jälkeen se jäätyy. Tämä yhdistetään usein kahden aiemman jäätymistyyppin kanssa. (d) *Kontaktijäätyminen*, missä alijäähtynyt vesipisara törmää aerosolihiukkaseen ja jäätyy kontaktin vaikutuksesta sekä (e) *reunajäätyminen*, jossa jäätyminen aiheutuu kuten immersiojäätymisessä, mutta vasta, kun pienhiukkanen saavuttaa nesteen ja kaasun rajapinnan. Tätä tapahtuu esimerkiksi vesipisarahiukkasen haihtuessa, jolloin pienhiukkanen ajautuu vesipisaran reunalle sen pienentyessä.



**Kuva 2.1** Kuvasarja aerosolhiukkasen aiheuttaman heterogeenisen jäätymisen pääluokista. (a) Immersiojäätyminen: Vesipisaraan uponnut hiukkanen katalysoi jäätymisprosessin alkamisen nesteen ja hiukkasen rajapinnasta. (b) Depositiojäätyminen: Vesihöyry härmistyy suoraan aerosolhiukkasen pinnalle. (c) Kondensaatiojäätyminen: Vesihöyry tiivistyy ensin hiukkasen pinnalle, jonka jälkeen se jäättyy. (d) Kontaktijäätyminen: alijäähtynyt vesipisara törmää hiukkaseen, minkä seurauksena se jäättyy. (e) Reunajäätyminen: Immersiojäätymistä, jossa jäätyminen alkaa hiukkasen ajautuessa vesipisaran ja kaasun rajapintaan.

Kuvassa 2.1 on havainnollistettu jäätymismekanismeja käytännönläheisemmin. Aiemman tutkimuksen mukaan sekoitetun olomuodon pilvissä todennäköisin jäätymismekanismi on immersiojäätyminen (Murray et al. 2012), sillä usein jääfaasin syntymistä täytyy edeltää nestemäisiä pisaroita sisältävän pilven olemassaolo (Ansmann et al. 2009; De Boer et al. 2011) ja kontaktijäätymistä rajoittavat kontaktien vähyys, sillä pilvipisarat usein haihtuvat, ennen kuin ne ehtivät törmätä toisiinsa (Phillips et al. 2007).

## 2.2 Jäänukleaatiota aiheuttavat hiukkaset

Kaikki pienhiukkaset eivät toimi tehokkaina jäätä katalysoivina ytiminä. Itse asiassa vain hyvin pienellä osuudella (vain n. 1/100000) ilmakehän pienhiukkasista on vaadittavat ominaisuudet jäänmuodostukseen (Rogers et al. 1998). Vaatimuksia potentiaaliselle jäänukleaatiohiukkaselle ovat listanneet mm. Pruppacher ja Klett (Pruppacher ja Klett 2012) seuraavasti: (1) liukenemattomuus veteen, (2) tarpeeksi suuri koko, (3) kemiallinen sidostuminen veden kanssa ja (4) jäätä vastaava kristallografia, sillä jääytimen pinnan tulisi olla jään kaltainen. Ilmakehästä löytyy em. vaatimukset täyttäviä hiukkasia, jotka voivat olla mineraalipohjaisia, biologisia, antropogeenisiä,

merisuolapohjaisia tai esimerkiksi tulivuoriperäisiä (Murray et al. 2012). Seuraavaksi käsitellään näistä kolmea merkittävää pääryhmää, eli mineraalipohjaisia, biologisia sekä antropogeenisiä hiukkasia.

## Mineraalipohjaiset hiukkaset

Mineraalipohjaisia hiukkasia päätyy tuulten mukana ilmakehään valtavia määriä (1000-3000 Tg) vuosittain (Zender et al. 2004). Hiukkaset päätyvät ilmakehään aavikkoisilta alueilta pääosin Afrikasta ja Aasiasta (Prospero et al. 2002). On arvioitu, että jopa 50 % kyseisestä määrästä saattaa aiheutua ihmisperäisestä metsien tuhoamisesta sekä viljelystä ja laiduntamisesta johtuvasta aavikoitumisesta (Tegen ja Fung 1995). Mineraalipohjaisten hiukkasten arvioidaankin aiheuttavan suurimman kontribuution pilvien jäädydinhukkasiin (Pratt et al. 2009; DeMott et al. 2003), osittain niiden suuresta määrästä johtuen. Mineraalihiukkaset ovat myös aikaisin löydös jäädydinhukkasista, ja niistä on tehty havaintoja jo 60-luvulla (Kumai 1961). Tällöin lumihietaleista otetuista elektronimikroskooppikuvista havaittiin, että niiden ytimenä on usein hiekanjyvänen.

Viime vuosikymmenenä tieto mineraalien jäädydinpotentiaalista on lisääntynyt nopeasti (Murray et al. 2012). Viime vuosiin asti on ajateltu, että mineraaleista löytyvä savi toimii jäätymisen aiheuttajana, sillä saven sisältämän kaoliinin kiderakenne muistuttaa jään kiderakennetta (Whale 2018). Viimeaikaisin tutkimus on kuitenkin haastanut tämän käsityksen, sillä vuonna 2013 maasälvän havaittiin olevan huomattavasti aktiivisempi jään katalysoija (Atkinson et al. 2013). Vuonna 2016 havainto tarkentui koskemaan tietyn tyyppisiä maasälpä (Harrison et al. 2016) ja myöhemmin samana vuonna jään muodostuminen paikallistui maasälvässä sijaitseviin halkeamiin ja pinnassa oleviin epäsäännöllisyyksiin (Kiselev et al. 2016).

## Biologiset hiukkaset

Osa biologisista eli eliöperäisistä hiukkasista on erittäin tehokkaita jäänmuodostajia ja niille kuuluvatkin korkeimmat mitatut jäänmuodostuslämpötilat. Biologiset jäänukleaatiohiukkaset havaittiin 70-luvun alussa, jolloin havaittiin, että hajoava biologinen materiaali tuottaa tehokkaita jäänukleaatiohiukkasia (Schnell ja Vali 1972). Syyksi osoittautui lisätutkimuksen myötä bakteeri *pseudomonas syringae* (Maki et al. 1974). Kyseinen bakteeri tuottaa jäätymistä edistävää proteiinia, jonka avulla se rikkoo kasvin pintakerroksen jo pienellä pakkasella ja pääsee täten nauttimaan ravinteita kasvista (Whale 2018). Se on edelleen tehokkaimpia tunnettuja jään muodostusta katalysoivia hiukkasia.

Muita biologisia jäänukleaatiohiukkasia ovat esimerkiksi tietyt sienet (Fröhlich-Nowoisky et al. 2015), siitepölyt (Pummer et al. 2012) ja planktonit (Knopf et al. 2011). Sienten ja siitepölyjen on havaittu emittoivan jäänmuodostukseen osallistuvia makromolekyyliä, jotka ovat paljon pienempiä kuin hiukkanen itsessään (O'Sullivan et al. 2016; Pummer et al. 2012).

## Antropogeeniset hiukkaset

Ihmisperäiset hiukkaset päätyvät ilmakehään muun muassa energiantuotannosta, liikenteestä ja biomassan poltosta (Calvo et al. 2013). Päästölähteiden monimuotoisuudesta johtuen päästöhiukkasetkin ovat hyvin monimuotoisia, sisältäen alkuainemuotoista hiiltä sekä orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä (Andreae ja Gelencsér 2006; Calvo et al. 2013).

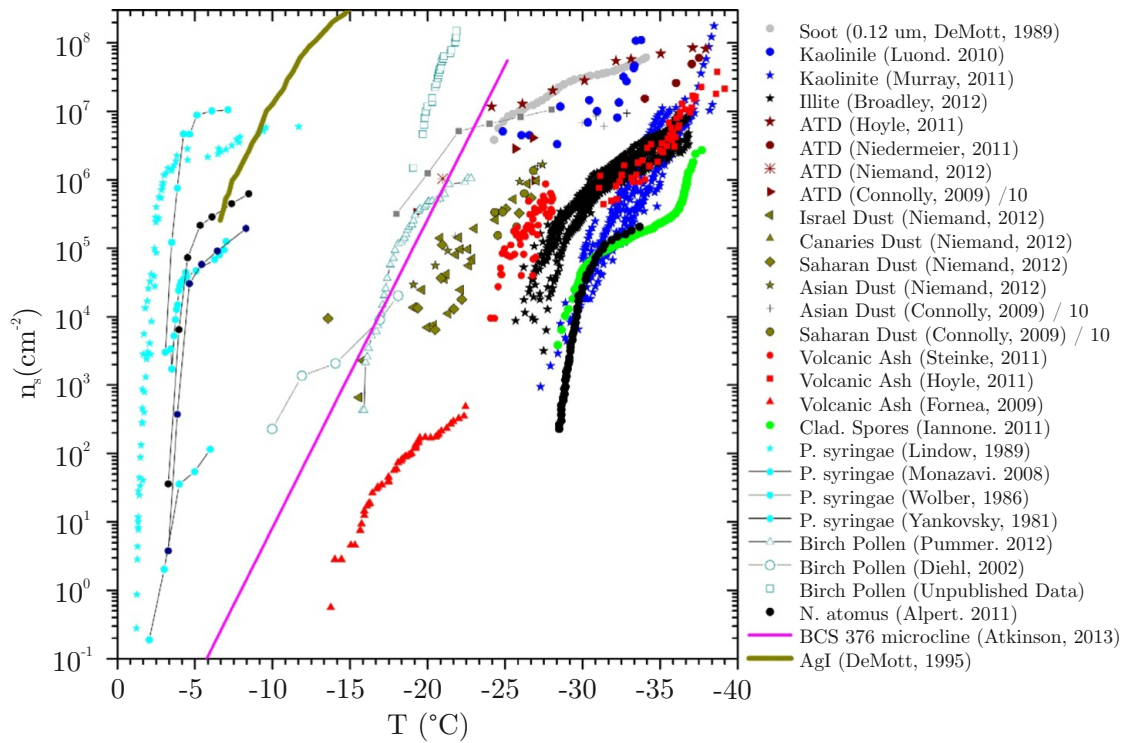
Polttoprosesseista syntyvien hiukkasten rooli jäänukleaatiohiukkasina on toistaiseksi huonosti tunnettu muutamista tutkimuksista huolimatta (Whale 2018, Murray et al. 2012). Tutkimustulokset ovat osin ristiriitaisia, mutta vaikuttaa siltä, että vaikka polttoprosessihiukkaset toimivatkin merkittävinä veden tiivistymisytiminä (Spracklen et al. 2011) ja erään mittauksen (Hudson et al. 2004) mukaan jopa kolmasosa Pohjois-Amerikan troposfäärin hiukkasista ovat polttoprosessiperäisiä, niillä ei ole merkittävää jäänmuodostuskykyä pilvissä (Whale 2018). Tutkimusten vähäisyys kuitenkin tekee arviosta edelleen epävarman.

Tehokkaasti jäätä nukleoivilla keinotekoisilla hiukkasilla, kuten esimerkiksi hopeajodidilla, on pyritty muodostamaan sadetta jo yli viisi vuosikymmentä (Vonnegut 1947). Joissain tutkimuksissa on päädytty positiivisiin tuloksiin sateen syntymisen ja pilvien "kylvämisen" välille (Woodley 1970; Rosenfeld ja Woodley 1989), mutta osassa kausaliteetti on kyseenalaistettu (Battan 1966). Aihetta tutkitaan edelleen prosessin varmuuden ja sateenmuodostumisen syy-seuraussuhteen ymmärtämiseksi (Xue et al. 2013).

## Jäänmuodostuspotentiaalin vertailu

Kuvaan 2.2 on koottu eri hiukkastyypin jäänmuodostuspotentiaaleja lämpötilan funktiona. Kuvaajan on alun perin koonnut Murray ym. vuonna 2012 (Murray et al. 2012) ja siihen on tehty lisäyksiä vuonna 2018 Whalen toimesta (Whale 2018). Murray arvioi jäänmuodostuspotentiaalia suureella  $n_s/\text{cm}^2$ , eli potentiaalisesti aktiivisten jäätymispaikkojen määrällä hiukkasen pinta-alaa kohden. Tunnusluvun laskemista varten erityyppisten hiukkasten kokonaispinta-alaa on jouduttu arvioimaan,

josta seuraa maksimissaan noin kertaluokan virhe jäänmuodostuspotentiaalin suuruuteen (Murray et al. 2012). Suuresta virhemarginaalista riippumatta arvio antaa hyvin suuntaa hiukkasten jäänukleaatiokyvystä, sillä asteikko on logaritminen ja käsittää monta kertaluokkaa.



**Kuva 2.2** Kokoelma eri hiukkastyypin jäänmuodostuspotentiaaleista. Jäänmuodostuspotentiaalia kuvaa tässä suure  $n_s/\text{cm}^2$ , eli potentiaalisesti aktiivisten jäätymispaikkojen määrä hiukkasen pinta-alaa kohden. Kuvaajan on koonnut Murray et al. 2012, arvioiden hiukkasten pinta-alat mittaustuloksista. Virheen on arvioitu olevan noin yhden kertaluokan suuruinen. Kuvaajaan on tehnyt lisäyksiä Whale 2018. Kuvaajan mukaan biologiset jäänukleaatiohiukkaset ovat tehokkaimpia korkean lämpötilan jään katalysoijia.

Kuvasta havaitaan, että hiukkasten jäätymispotentiaali kasvaa lämpötilan pienentyessä, ja että kuvaajassa mukana olevista jäänukleaatiohiukkasista korkeimmissa lämpötiloissa aktivoituvat biologiset hiukkaset.

## 2.3 Jäänukleaatiohiukkasten kokeelliset tutkimusmenetelmät

Jäänukleaatiotutkimusta tehdään kokeellisesti laboratorio-olosuhteissa sekä kentällä analysoiden ilmakehän hiukkasia realistisissa olosuhteissa. Kokeellisessa tutkimuksessa pyritään tutkimaan usein immersiojäätymistyyppiä, sillä se on todettu todennäköisimmäksi dominoivaksi jäätymistyyppiä sekoitetun olomuodon pilvissä (Mur-

ray et al. 2012). Kokeelliset tutkimusmenetelmät voidaan jakaa kahteen pääryhmään: märkäänalyysi- ja kuiva-analyysimenetelmät (Hiranuma et al. 2015).

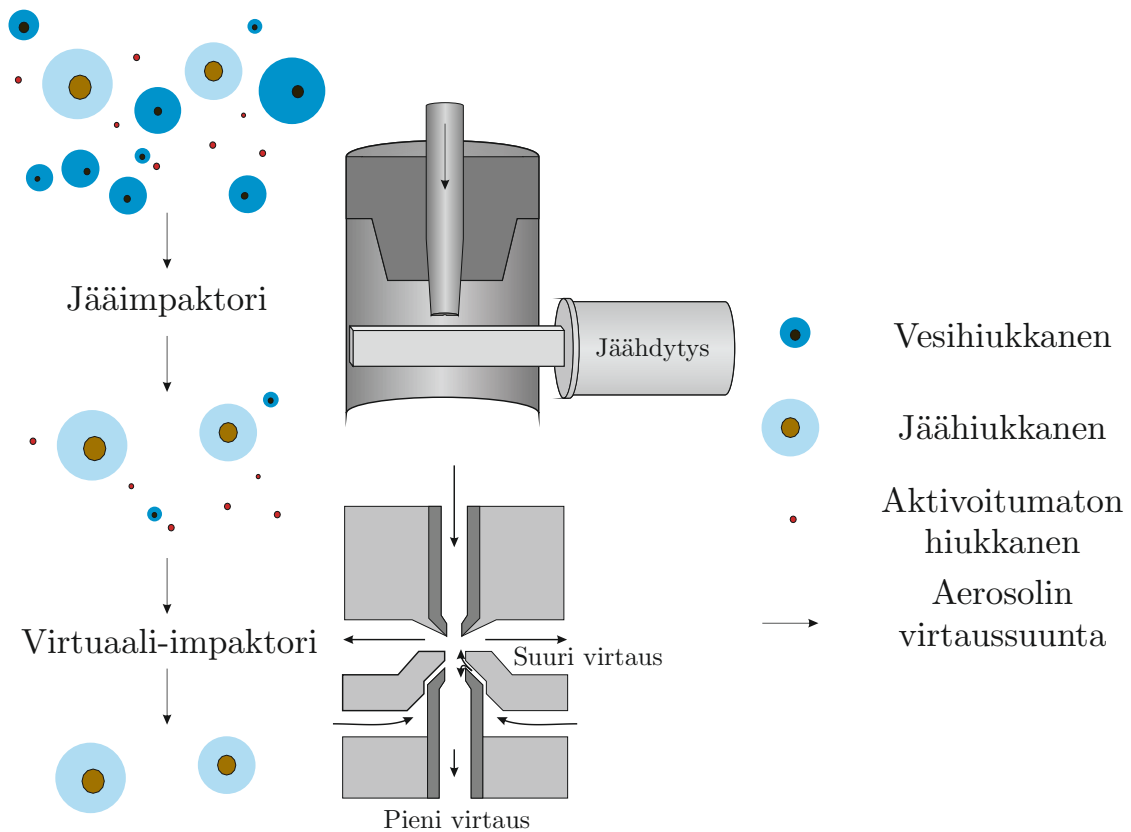
Märkäänalyysimenetelmissä tutkittavat hiukkaset upotetaan puhtaaseen veteen, joka pisaroidaan esimerkiksi hydrofobiseen näyteastiaan (Murray et al. 2010) tai öljyn sekaan (Zolles et al. 2015), minkä jälkeen jäätymistä monitoroidaan lämpötilan funktiona mikroskoopilla. Analyysissä käytettyjen pisaroiden koko vaihtelee millilitroista aina pikolitroihiin asti (Murray et al. 2012). Märkäänalyysimenetelmien etu on se, että niillä voidaan tarkkailla myös jäätymisen aikariippuvuutta tehokkaasti: pisaroita voidaan pitää tarkasti määritellyissä olosuhteissa jopa tunteja (Murray et al. 2012).

Kuiva-analyysimenetelmissä tutkittavat hiukkaset pysyvät kaasufaasiin sekoittuneina koko analyysin ajan. Eräs menetelmä on johtaa kaasu laajenemiskammioon, jossa adiabaattisesta laajenemisesta seuraava lämpötilan lasku aiheuttaa supersaturaation vedelle ja jäälle (Möhler et al. 2003). Pelkän immersiojäätymisen tutkiminen laajenemiskammioilla on haastavaa, sillä jää saattaa muodostua tarpeeksi tehokkaan jäänukleaatiohiukkasen pinnalle depositiojäätymisellä jo ennen nestemäisen veden supersaturaatiota (Murray et al. 2012). Toisessa menetelmässä kaasu johdetaan kylmäkammioon, jonka seinät ovat tarkoin määritellyissä, alle 0 °C:n lämpötiloissa (Garimella et al. 2016). Kammion seinämät ovat pienen jääkerroksen peitossa, joten mikäli kammion seinämien välille aiheutetaan lämpötilaero, voidaan myös kammiossa olevan vesihöyryn määrää säädellä tarkasti. Aerosoli virtaa jatkuvasti kammion läpi, ja riittävällä supersaturaatiolla hiukkaset muodostavat pisaroita, joista osa jäätyy (Garimella et al. 2016). Mikäli halutaan varmistaa, että tutkitaan ainoastaan immersiojäätymistä, hiukkaset voidaan aktivoida nestepisaroiksi jo ennen kammiota (F Lüönd et al. 2010). Edellämainittujen menetelmien etu on reaaliaikaisuus: niillä voidaan monitoroida mittauspaikan ilmamassaa reaaliajassa ja havaita muutokset jäänukleaatiohiukkasten lukumäärässä minuuttien tarkkuudella.

Kokeellista tutkimusta on tehty pääosin siten, että testataan jonkin tunnetun hiukkasen jäänukleaatiokykyä, ja arvioidaan, olisiko kyseinen hiukkanen ilmakehän olosuhteissa merkittävä. Suoraa mittausdataa ilmakehän jäätä muodostavan aerosolin alkuperästä ja ominaisuuksista on toistaiseksi vähän. Viime vuosina on kuitenkin kehitetty uusia menetelmiä (esim. Klein et al. 2010; Mertes et al. 2007) ilmakehän jäänukleaatiohiukkasten keräämiseen, ja mittautuloksiakin on julkistettu kiihtyvällä tahdilla (Pratt et al. 2009; DeMott et al. 2016).

Mikäli jäänukleaatiohiukkasia halutaan analysoida esimerkiksi suoraan sekoitetun olomuodon pilvestä, täytyy ne ensin erottaa muusta aerosolista. Jäähiukkasia on

vain pieni osuus ilmakehän aerosolista, joten erottelumenetelmässä täytyy päästä tehokkaasti eroon vesipisaroista sekä aktivoitumattomista hiukkasista. Eräs tapa erotella jäähiukkaset vesipisaroista on hyödyntää jäähiukkasten pomppausominaisuuksia impaktorissa, jossa aerosoli johdetaan riittävän suurella nopeudella jäähdytettyyn impaktioalustaan. Impaktori mitoitetaan siten, että suuret, läpimitaltaan noin viiden mikrometrin hiukkaset törmäävät inertiansa johdosta alustaan, jolloin vesipisarat jäätyvät siihen kiinni ja kiinteät jääkiteet pomppaavat alustasta jatkaen eteenpäin kaasuvirtauksessa. Tämän jälkeen pienemmät vesipisarat sekä aktivoitumattomat aerosolihiukkaset voidaan erotella hyödyntäen virtuaali-impaktoria, jossa impaktioalustan sijaan hiukkaset luokitellaan pientä vastusvirtausta hyödyntäen. Konseptin on esitellyt Mertes et al. 2007, ja kuvaan 2.3 on havainnollistettu erottelumenetelmän oleelliset osat.



**Kuva 2.3** Havainnekuva jäähiukkasten erottelusta Mertes et al. 2007 mukaisella erottelujärjestelyllä. Ensimmäisessä osassa jäähdytetyllä impaktioalustalla karsitaan suuret vesipisarat pois, mutta pyritään saamaan samankokoiset jäähiukkaset pomppaamaan alustasta pitäen ne näytevirtauksessa. Toisessa osassa vastavirtauksella toimivalla virtuaali-impaktorilla poistetaan pienet hiukkaset, joilla ei ole tarpeeksi inertiaa törmätäkseen jääimpaktoriin. Näin toimimalla näytevirtaukseen jää vain jäähiukkaset.



Erottelun jälkeen hiukkaset voidaan analysoida reaaliaikaisesti esimerkiksi massaspektrometrillä (Kamphus et al. 2010), tai kerätä suodattimelle elektronimikroskopianalyysiä varten (M Ebert et al. 2011). Massaspektrometriassa alkuaineet ja molekyylit tunnistetaan niiden massa/varauslukusuhteesta esimerkiksi kvadrupoli- tai lentoaikalukittelua hyödyntämällä. Vaikka kyseessä on reaaliaikainen instrumentti, jolla kyetään hyvään alkuainetason erottelutarkkuuteen (Decarlo et al. 2006), kehittämisen varaa on: aerosolimassaspektrometrit ovat kalliita ja tarvitsevat toimiakseen hyvän tyhjiön, jonka toteuttaminen lisää mittalaitteiston kokoa ja massaa.

Seuraavissa luvuissa esitellään menetelmä, jolla voidaan analysoida yksittäisten hiukkasten alkuainesisältöjä sähködynaamista hiukkasleijutusta (eng. EDB = Electrodynamic balance) sekä laser-indusoitua emissiospektroskopiaa (eng. LIBS = Laser-induced breakdown spectroscopy) hyödyntäen. Analyysi voidaan suorittaa reaaliaikaisesti, ilman tyhjiötä ja pienellä hiukkaskonsentraatiolla, joten se sopii potentiaalisesti jäänukleatiohiukkastutkimukseen erinomaisesti.

### 3. LASER-INDUSOITU PLASMASPEKTROSKOPIA

Spektroskopia tutkii aineen ja sähkömagneettisen säteilyn välistä vuorovaikutusta. Spektroskopia on massaspektrometrian (De Hoffmann 2000) ja kemiallisten menetelmien (esim. gravimetrian (Li et al. 2009) ja polttoanalyysin (Sahoo ja Das 2009)) ohella yksi tärkeimpiä aineiden kemiallisen koostumuksen selvittämiseksi kehitettyjä työkaluja. Spektroskopian alku yhdistetään usein Sir Isaac Newtonin 1704 julkaisemaan teokseen "Opticks" (Newton 1779), jossa hän käsittelee muun muassa havaintoaan, jonka mukaan auringonvalo hajoaa prisman tai ohuen raon kautta kulkiessaan sateenkaarimaiseksi kokoelmaksi värejä, jotka hän nimesi – tietävästi ensimmäistä kertaa – spektriiksi. Newton päätteli, että auringon valkea valo koostuu kaikista väreistä. Vuosisata myöhemmin tutkijat, kuten William Hyde Wollaston (1802) ja Joseph von Fraunhofer (1814) havaitsivat, että auringonvalon spektrissä on tummempia kohtia, jotka myöhemmin osoittautuivat auringon pintakerroksen absorptioviivoiksi (Wollaston 1802; Jenkins ja White 1937). Saman vuosisadan alussa John Herschel ja William H. F. Talbot tekivät systemaattisia kokeita liekkispektroskopialla, huomaten eri suolojen aiheuttavan erivärisiä liekkejä. Liekkispektroskopia onkin ensimmäisiä emissiospektrometrisiä menetelmiä ja täten myös LIBS:n esiaste (Brand 2017). Ensimmäisen spektroskoopin rakensivat Gustav R. Kirchhoff ja Robert W. E. von Bunsen vuonna 1859. Spektroskooppinsa avulla he löysivät alkuaineespe- sifit spektriviivat sekä kaksi uutta alkuainetta, cesiumin ja rubidiumin (Thomsen 2006). Fysiikan nobelin palkintoja on jaettu spektroskopiaa kehittäneille fyysikoille sittemmin lähes kaksikymmentä (Nobel Media AB 2018).

Spektroskopia voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääryhmään: absorptiospektroskopiaan, emissiospektroskopiaan sekä sirontaspektroskopiaan (Hollas 2004). Ensin mainitussa mielenkiinnon kohteena ovat aineeseen absorboituvat ja toisessa aineesta vapautuvat, eli emittoituvat fotonit. Sirontaspektroskopiassa tutkitaan aineesta si- roavia fotoneita. Laser-indusoitu plasmaspektroskopia (eng. *laser-induced breakdown spectroscopy*, LIBS) on emissiospektroskopian työkalu, eli siinä analysoidaan ainees- ta vapautuvia fotoneja (Singh ja Thakur 2007). LIBS:ä käytetään hyvin monimuo- toisissa tutkimuskohteissa, esimerkiksi arkeologiassa (Fornarini et al. 2005), lääke-

tieteessä (Hamzaoui et al. 2011), teollisuudessa (N. K. Rai ja A. Rai 2008) ja jopa avaruustutkimuksessa (Vaniman et al. 2014). Seuraavaksi esitellään emissiospektroskopian perusteita, jonka jälkeen esitellään laser-indusoidun emissiospektroskopian pääpiirteet ja arvioidaan sen suorituskykyä.

### 3.1 Emissiospektroskopia

Emissiospektroskopiassa tutkitaan aineesta vapautuvia fotoneita, joiden aallonpituudesta voidaan päätellä analysoitavan aineen alkuainekoostumusta tai muita spektroskooppisia ominaisuuksia. Seuraavaksi käsitellään energiatilasiirtymien kautta emissiospektroskopian oleelliset osat.

Elektronit voivat siirtyä aineessa korkeammille energiatiloille ulkoisesta energianlähyksestä, esimerkiksi lämmöstä tai sähkömagneettisesta säteilystä johtuen. Elektronin siirtymää ylemmälle energiatilalle kutsutaan elektronin *virittymiseksi*. Virittymisen jälkeen tapahtuu spontaani elektronin *relaksaatio*, jossa elektroni palautuu takaisin alemmalle energiatilalle, sillä atomit ja ionit pyrkivät minimoimaan kokonaisenergiansa. Kun elektroni palautuu viritetyltä tilalta alemmalle energiatilalle, sen energia purkautuu fotonina, jonka energia on täsmälleen elektronin energiasiirtymän suuruinen (Tipler ja Llewellyn 2003).

Emissiofotonin aallonpituuden avulla voidaan päätellä aineen energiatilojen välinen energiaero, sillä fotonin energia ja aallonpituus ovat kääntäen verrannolliset:

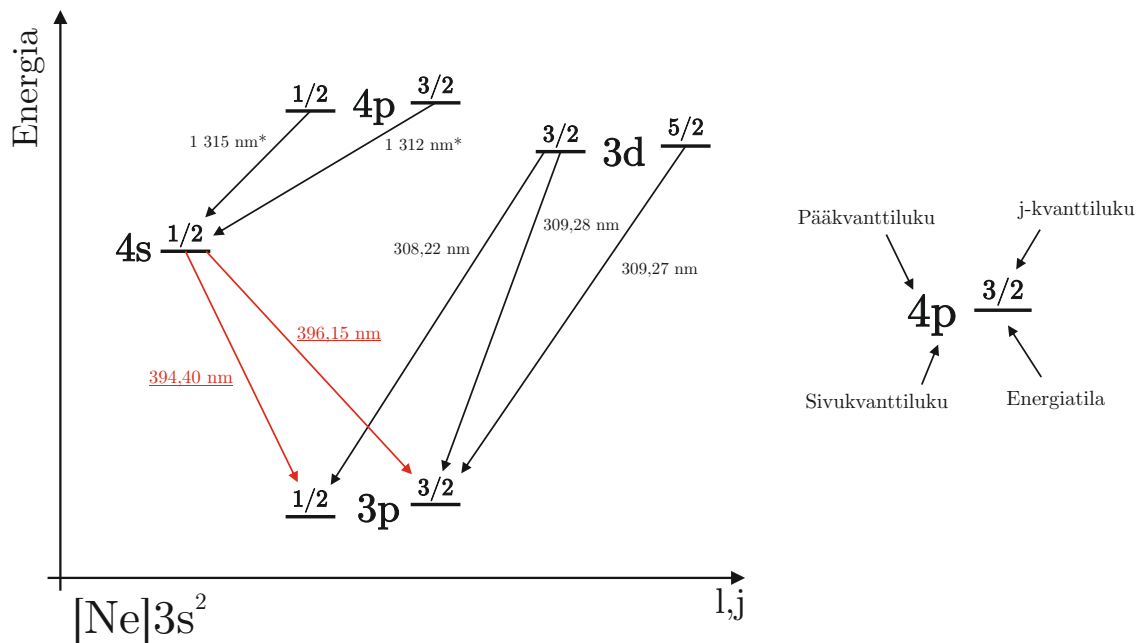
$$\lambda = \frac{hc}{E}. \quad (3.1)$$

Yhtälössä 3.2  $\lambda$  on fotonin aallonpituus,  $h$  Planckin vakio,  $c$  valon nopeus ja  $E$  on fotonin energia. Mikäli fotoni saa energiansa elektronin relaksaatiosta, on aallonpituuden suuruus siis

$$\lambda = \frac{hc}{E_i - E_f}, \quad (3.2)$$

missä  $E_i$  on alkuperäinen elektronin energiatila ja  $E_f$  relaksaation jälkeinen energiatila. Koska energiatilat määräytyvät pääosin atomin tai ionin Coulombisen voimakentän vaikutuksesta yksittäisiin elektroneihin, atomien uniikit ydin- ja elektronirakenteet johtavat alkuainespesifeihin energiatilasiirtymiin. Alkuaine voidaan siis tunnistaa siitä emittoituvien fotonien aallonpituuksien perusteella.

Energiatiloja kuvataan kvanttiluvuilla, joita ovat pääkvanttiluku  $n$ , sivukvanttiluku  $l$ , magneettinen kvanttiluku  $m$ , sekä spinkvanttiluku  $s$ . Tilan energiaan vaikuttavat eniten pääkvanttiluku sekä sivukvanttiluku. Koska spinkvanttiluku sekä sivukvanttiluku kuvaavat molemmat fysikaalisesti kulmaliikemäärää, ne muodostavat yhdessä kokonaiskulmaliikemäärää kuvaavan kvanttiluvun  $j$ , joka voi saada arvot  $j = l + s$  tai  $j = |s - l|$ . Tämä *LS-kytkentä* aiheuttaa hienoisen energiatilaeron tiloille, joissa pää- ja sivukvanttiluku ovat samat, mutta elektronin spinkvanttiluku on eri, sillä atomin energia riippuu myös kokonaiskulmaliikemäärästä (Tipler ja Llewellyn 2003).



**Kuva 3.1** Alumiinin uloimman elektronin lähimmät energiatilat. Vasemmalla alanurkassa on esitetty alumiinin muiden elektronien konfiguraatio, kun tarkastellaan vain uloimman elektronin siirtymiä. Sallitut relaksaatiosiirtymät ja niitä vastaavien fotonien aallonpituudet on piirretty kuvaan nuolilla ja energiatiloja on merkattu vaakaviivoilla. Punaiset nuolet kuvastavat työn kokeellisessa osuudessa havaittuja energiatilasiirtymiä. Kuvan oikeassa reunassa on selitteet energiatilan määräävistä kvanttiluvuista. Kuvaajasta havaitaan, että alumiinilla on kaksi perustilaa, joiden energiat eroavat hieman  $j$ -kvanttiluvusta johtuen. Tästä johtuu ensimmäisen viritystilan purkautumisen jakautuminen kahteen, hieman eri aallonpituudella emittoituvaan fotoniin.

Kuvassa 3.1 on eriteltynä muutama alumiinin energiatila ja niiden väliset siirtymät. Tämän diplomityön kokeellisessa osuudessa havaitut siirtymät on piirretty kuvaan punaisilla nuolilla ja yleisen tavan mukaisesti sivukvanttilukuja 0, 1, ja 2 on merkitty kuvassa kirjaimin s, p, ja d. Kuvassa on piirretty vain alumiinin uloimman elektronin lähimmät viritystilat ja täten oletettu kahden muun alumiinin valenssielektronin olevan energiatasolla 3s. Kuvassa vaakaviiva tarkoittaa energiatilaa, jolle

mahtuu yksi elektroni ja viivan päällä oleva luku kuvaa energiatilan  $j$ -kvanttilukua. Viivan vieressä ovat pää- sekä sivukvanttiluvut, ja viivasta lähtevä nuoli kuvaa energiatilasiirtymää sisältäen emittoituvan fotonin aallonpituuden.

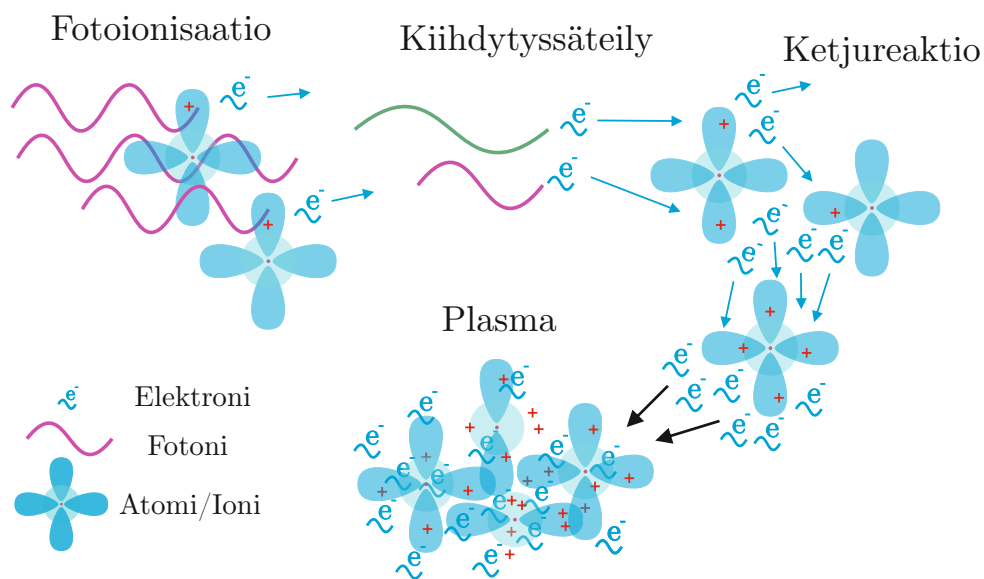
Vaikka energiasiirtymät ovat alkuainespesifejä ja ne voidaan laskea tarkasti teorian kautta, todellisuudessa mittaustarkkuutta rajoittaa detektiolaitteiston erottelukyky: mikäli emissiofotonien aallonpituudet ovat liian lähellä toisiaan, niitä ei kyetä erottamaan toisistaan. Lisäksi fotonien aallonpituuksien leviäminen lähiaallonpituuksiin esimerkiksi suuren paikallisen sähkökentän (Starkin ilmiö) tai atomien suuren lämpöliikkeen (Dopplerin ilmiö) vuoksi (Hollas 2004) rajoittaa erotuskykyä entisestään, sillä sen seurauksena eri lähteistä emittoituvien fotonien energiat saattavat olla jo lähtökohtaisesti lähempänä toisiaan tai jopa yhtä suuret.

## 3.2 LIBS

Laser-indusoidussa emissiospektroskopiassa kohdistetulla ja energettisellä laserpulsilla aikaansaadaan näytetilavuuden muuttuminen plasmaksi, eli elektronien ja ionien "puuromaiseksi" seokseksi. Ilmassa laserin intensiteetin täytyy olla suuruusluokassa  $10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$  plasman muodostumiseksi (Singh ja Thakur 2007). Kun plasma jäähtyy, elektronit palaavat atomiydinten läheisyyteen ja relaksoituvat kohti alempia energiatiloja. Jäähtymisen aikana voidaan tarkkailla emittoituvien fotonien aallonpituuksia ja määriä, joista voidaan päätellä näytteen alkuainekoostumus. Tapahtumien aikaikkunat ovat hyvin lyhyitä: plasma muodostuu muutamassa nanosekunnissa lämmeten yli 5000 Kelviniin ja jäähtyy muutaman kymmenen mikrosekunnin kuluessa (Noll 2011).

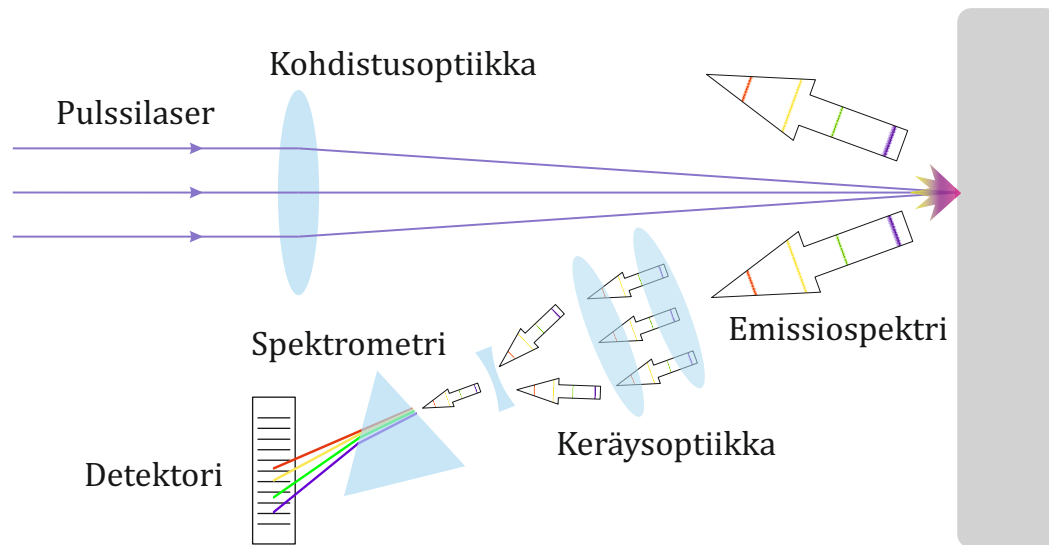
Plasman tarkempi muodostumismekanismi on monimutkainen prosessi, joka koostuu useasta, osittain toisistaan riippuvista mekanismeista. LIBS:n kannalta oleellisia plasmanmuodostusmekanismeja ovat ainakin fotoionisaatio sekä kiihdytysäteily (käänteinen jarrutussäteily, eng. *inverse bremsstrahlung*). Fotoionisaatiossa energettinen – esimerkiksi UV-alueen – fotonin irrottaa elektronin atomista, jolloin paikallinen vapaiden elektronien tiheys kasvaa. Mikäli yksittäisen fotonin energia ei riitä atomin ionisoimiseen, myös useampi elektroni voi osallistua ionisaatioprosessiin niin kutsutun monifotoniabsorption kautta, jolloin elektroni voi irrota atomista absorboiden useamman fotonin energian kerralla (Deng ja Eberly 1985). Vapaat elektronit voivat absorboida energiaa fotoneilta tehokkaasti, sillä energiatilat sitoutumattomalla elektronilla muodostavat käytännössä jatkumon. Vapaiden elektronien kiihdyttämistä sähkömagneettisella säteilyllä kutsutaan käänteiseksi jarrutussäteilyksi, sillä mekanismi on kausaliteetiltaan käänteinen jarrutussäteilyn syntyyn. Kun vapaa elektroni on saavuttanut riittävän energian, se voi jatkaa aineen ionisointia

törmäyksillä atomien kanssa irrottaen niistä lisää elektroneja. Tämä johtaa ketjureaktioon ja aineen hajoamiseen plasmaksi, jossa vapaiden elektronien määrä on yli  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Fotoionisaatio dominoi plasman muodostumista pienillä laserin aallonpituuksilla, sillä silloin yksittäisten fotonien energia on riittävän suuri aineen ionisoimiseksi. Kiihdytys säteily taas on dominoiva mekanismi suuremmilla ( $\lambda > 1 \mu\text{m}$ ) aallonpituuksilla (Singh ja Thakur 2007). Kuvassa 3.2 on havainnollistettu fotoionisaatiota ja kiihdytys säteilyä, sekä energettisistä vapaista elektroneista aiheutuvaa ionisaation ketjureaktiota. Koska atomirakenteen uloimmat elektronit osallistuvat kemiallisiin sidoksiin ja toisaalta irtoavat aineesta helpoimmin, myös molekyyli rakenne rikkoutuu plasman muodostuessa.



**Kuva 3.2** Plasman muodostumisen mekanismit laser-indusoidussa emissiospektroskopiassa. Fotoionisaatiossa tarpeeksi energettinen fotoni ionisoi atomeja/molekyyliä vapauttaen elektroneja. Vapaat elektronit voivat vastaanottaa energiaa myös vähemmän energettisiltä fotoneilta ja alkaa riittävällä energialla ionisoimaan ketjureaktiomaaisesti lisää materiaa. Lopulta, kun vapaiden elektronien määrä on yli  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , ainetta kutsutaan plasmaksi.

Käytännössä LIBS-mittaukseen kuuluu aina pulssilaser, emissiospektrin keräysvälineet, spektrometri ja detektori (Noll 2011). Pulssilaser kohdistetaan analysoitavaan näytteeseen esimerkiksi kokoavalla linssisysteemillä, mikä mahdollistaa paikallisen intensiteetin nousun riittävän suureksi. Emissiospektri kerätään näytealueelta esimerkiksi linssiä tai optista kuitua käyttäen ja johdetaan spektrometrille. Spektrometri hajottaa emissiospektrin siten, että eri aallonpituudet taittuvat eri kulmiin esimerkiksi hilan avulla. Lopulta fotonit havaitaan spektrometrin kanssa kalibroidulla detektorilla. Kuten mainittua, yhteen mittaukseen kuluu aikaa muutama kymmenen mikrosekuntia. Kuvaan 3.3 on havainnollistettu mittausjärjestelyn oleelliset osat.



**Kuva 3.3** LIBS-analyysin käytännön suorittamisen vaiheet. Pulssilaser kohdistetaan näytealueeseen, joka muuttuu laserpulssin aikana plasmaksi. Plasman jäähtyessä elektronit palaavat alemmille energiatasojille, jolloin vapautuvat emissiofotonit voidaan kerätä linssi-systeemillä tai valokuidulla spektrometrille, joka erittelee ne aallonpituuksien mukaan esimerkiksi paikan funktioksi. Detektorilla voidaan havaita spektrometrin erittelemät fotonit eri sijainneilla olevilla detektiokanavilla, jolloin kalibroidulla systeemillä voidaan mitata emittoituneiden fotonien aallonpituudet.

### 3.3 Suorituskyky

Laser-indusoitu emissiospektroskopia on suosittu työkalu alkuainesisällön määrittämisessä (Hahn ja Omenetto 2010). Sillä kyetään detektoimaan kaikki alkuaineet, jopa useampi alkuaine yhdellä mittauksella. LIBS toimii myös reaaliaikaisessa mittauksessa, sillä analyysi ei vaadi näytteen esivalmistelua ja mittaus tapahtuu mikrosekuntien aikaikkunassa. Sen optinen luonne mahdollistaa mittauksen ilman fyysistä kontaktia, mikä mahdollistaa mittauksen myös haastavista ympäristöistä (Singh ja Thakur 2007).

Spektroskopian tehokkuus alkuaineanalyysimenetelmänä on johtanut laajojen tietokantojen muodostumiseen aineiden spektroskooppisille ominaisuuksille. Esimerkiksi NIST:n (eng. *National Institute of Standards and Technology*) atomispektritietokanta (end. *Atomic Spectra Database, ASD*) sisältää yli 275000 energiatilasiirtymän tiedot fotonin aallonpituuksille 20 pikometristä 60 metriin asti (Kramida et al. 2018), sisältäen myös käyttöliittymän erityisesti LIBS-mittauksia varten. Kattava dokumentointi helpottaa ja nopeuttaa analyysin suorittamista ennalta tuntemattomille aineille.

Mittauksen suorituskyky riippuu osaltaan myös oheislaitteiden suorituskyvystä, esimerkiksi spektrometrin erotuskyvystä sekä laserpulssin laadusta. Mikäli tunnetaan spektrometrin erotuskyky fotonin aallonpituuden suhteen, yhtälöstä 3.2 voidaan laskea erotuskyky energian suhteen:

$$\Delta E \approx hc \left( \frac{1}{\lambda - \frac{1}{2}\lambda_{res}} - \frac{1}{\lambda + \frac{1}{2}\lambda_{res}} \right). \quad (3.3)$$

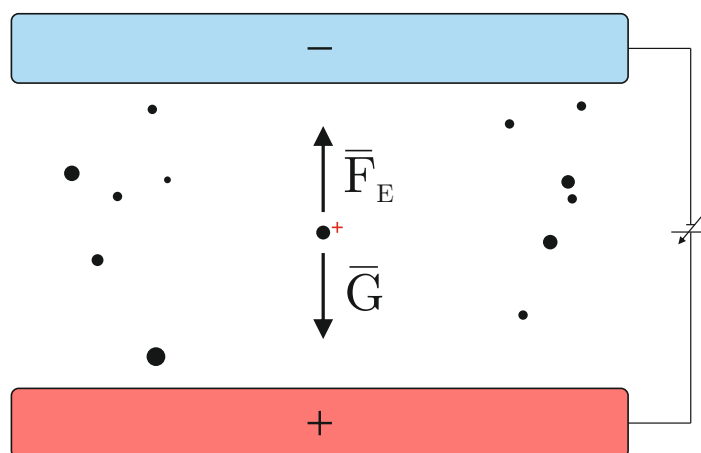
Yhtälössä 3.3  $\lambda$  on emissiofotonin aallonpituus ja  $\lambda_{res}$  on spektrometrin resoluutio. Esimerkiksi 500 nanometrin kohdalla 1 nanometrin erotuskyvyllä kyetään erottamaan toisistaan 5 meV etäisyydellä olevat energiatilasiirtymät. Hyvää erottelukykä tarvitaan, sillä vaikka energiasiirtymät ovatkin atomispesifejä, eri viritystilojen siirtymäkombinaatioita on valtava määrä, joten liian huonolla erotuskyvyllä eri atomien emissiofotonien aallonpituudet voivat näkyä detektorilla päällekkäin. Yksittäisen laserpulssin energia, aallonpituus ja ajallinen kesto vaikuttavat oleellisesti plasman ominaisuuksiin, kuten lämpötilaan ja vapaiden elektronien konsentraatioon (Hahn ja Omenetto 2010). Koska emissiospektri riippuu – alkuainespesifisti – plasman ominaisuuksista, täytyy laserpulssien ja mittaolosuhteiden olla mahdollisimman tasalaatuisia keskenään vertauskelpoisten mittausten toteuttamiseksi (Hahn ja Omenetto 2010).

Laserpulssi täytyy kuvan 3.3 mukaisesti kohdistaa näytteeseen plasman muodostumiseen riittävän paikallisen intensiteetin saavuttamiseksi. Täten mikäli emissiospektri pyritään mittaamaan aerosolihiukkasesta, täytyy hiukkanen saada samaan tilavuuteen laserin fokuksipisteen kanssa. Tämä onnistuu esimerkiksi suodattimelle keräämisellä (Sirven et al. 2017) tai avaruudellisella kohdistamisella. Kohdistaminen voidaan saavuttaa esimerkiksi akustisesti (suurille pisaroille,  $D_p > 100 \mu\text{m}$ ) (Contreras et al. 2018), optisesti (Hopkins et al. 2004) tai sähköisesti (Davis ja Ray 1980). Hiukkasen kohdistamistarkkuutta on käsitellyt mm. Järvinen et al. vuonna 2016 päätyen tulokseen, että alle mikrometrin kokoisen hiukkasen täytyy olla pystysuunnassa laserin kulkusuuntaan nähden 15 mikrometrin säteellä fokuksipisteestä riittävän signaalin saavuttamiseksi. Avaruudellisen kohdistamisen hyöty suodattimelle keräämiseen verrattuna on potentiaali reaaliaikaiseen mittaukseen. Toistaiseksi avaruudellisen kohdistamisen avulla potentiaali reaaliaikaiselle mittaukselle on kuitenkin jäänyt käyttämättä, mutta diplomityössä esitelty menetelmä yhdistää LIBS:n ja sähköisen kohdistamisen reaaliaikaiseen mittaukseen. Seuraavassa kappaleessa esitellään sähköisen kohdistamisen peruseriaatteet ja aiempaa tutkimustyötä aiheeseen liittyen.



## 4. SÄHKÖDYNAAMINEN TASAPAINO

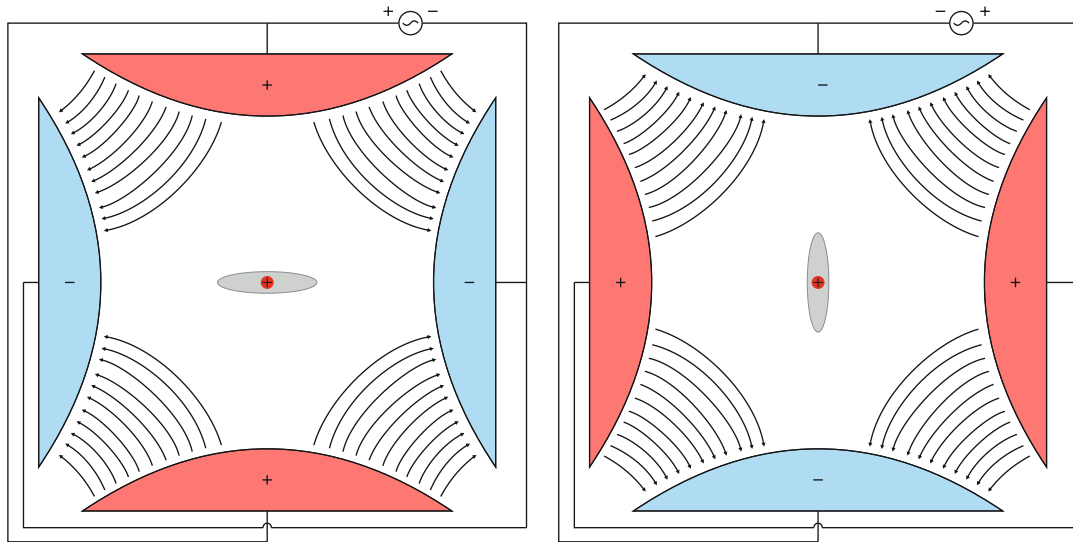
Sähköisen pienhiukkasleijutuksen juuret ovat kuuluisassa Millikanin kokeessa. Vuonna 1909 Robert Millikan ja Harvey Fletcher mittasivat varattujen öljypisaroiden liiketilaa kammion ylä- ja alaosan välillä olevan *tasajännitteen* funktiona (Millikan. 1913). Stokesin ja Lorentzin lakeja hyödyntäen he havaitsivat, että sähkövaraus on alkeisvarauksen moninkerta, suuruudeltaan  $n \cdot 1,5924 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ , joka on n. 0,6 % vähemmän kuin nykyisen tietämyksen mukainen alkeisvarauksen taulukkoarvo (Kramida et al. 2018). Pelkästään Millikanin koejärjestelyllä hiukkanen kyetään pitämään paikoillaan avaruudellisesti. Tämä ei kuitenkaan riitä esimerkiksi LIBS-analyysin suorittamiseen, sillä siinä hiukkanen täytyy saada joka kerralla samaan fokuspisteeseen, eikä Millikanin koejärjestelyssä ole keskittävää ominaisuutta. Kuvassa 4.1 on esitelty Millikanin koejärjestelyn toiminnalliset osat.



**Kuva 4.1** Havainnekuva Millikanin koejärjestelystä. Koejärjestelyssä tasajännitetoimiseen kammioon tuotetaan öljypisaroita, jotka vuorovaikuttavat säädettävän tasajännitteen aiheuttaman sähkökentän kanssa varaustilansa mukaisesti. Oikealla jännite/varaus-yhdistelmällä sähköinen voima kumoaa gravitaatiovoiman, jolloin öljypisara jää leijumaan elektrodien väliin.

Pienhiukkasloukun keskittävä ominaisuus saavutetaan vaihtojännitetoimisella kvadrupolikentällä. Kvadrupolikentän keskittävän ominaisuuden havaitsivat dokumentoidusti ensimmäistä kertaa Paul ja Steinwedel vuonna 1953 (Paul ja Steinwe-

del 1953). He keksivät uudenlaista massaspektrometriä kehittäessään, että ioneja kykenee leijuttamaan tyhjiössä neljän hyperbolin muotoisen elektrodin välissä sinimuotoisella vaihtojännitteellä. Ionit ajautuvat kuvan 4.2 mukaisesti geometrisen fokuksipisteen ympäristöön oskilloimaan siten, että todennäköisin paikka ionin avaruudelliselle sijainnille on fokuksipisteessä. Wolfgang Paul jakoi Hans G. Dehmeltin kanssa puolet Nobelin fysiikan palkinnosta vuonna 1989 työstään ioniloukun kehittämisen parissa (Nobel Media AB 2018).



**Kuva 4.2** Kuva Paulin ioniloukun toiminnallisista osista vaihtojännitteen eri vaiheiden aikana. Sinimuotoisesti vaihtuva sähkökentän suunta aikaansaa oikealla taajuudella ionit oskilloimaan symmetriakeskipisteen ympäristössä.

Aerosolihiukkasen sähködynaaminen tasapaino (eng. *electrodynamic balance*, *EDB*) toteutetaan edellämainittujen teknologioiden yhdistelmänä. Millikanin koejärjestelyn mukaisesti tasajännitekomponentilla kumotaan painovoiman vaikutus ja ioniloukun mukainen kvadrupolikenttä ajaa hiukkasen aina kohti samaa fokuksipistettä. Fokusointiin tarvitaan kuitenkin myös ilmanvastus, joka vaimentaa hiukkasen oskillaation, joten tasapainokammioon ei tarvitse - eikä saa - luoda tyhjiötä.

Tässä luvussa käsitellään ensin pienhiukkasen sähköistä varaamista, mikä on olennaista sähködynaamisen tasapainon onnistumiseksi. Sen jälkeen esitellään aikaisempaa tutkimusta tasapainokammioiden parissa sekä tasapainokammion matemaattista analyysiä.

## 4.1 Aerosolihiukkasen sähköinen varaaminen

Sähködynaamisen tasapainon onnistuminen riippuu hiukkasen ja sähkökentän välisen vuorovaikutuksen voimakkuudesta, jota kuvaa Lorentzin voima

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (4.1)$$

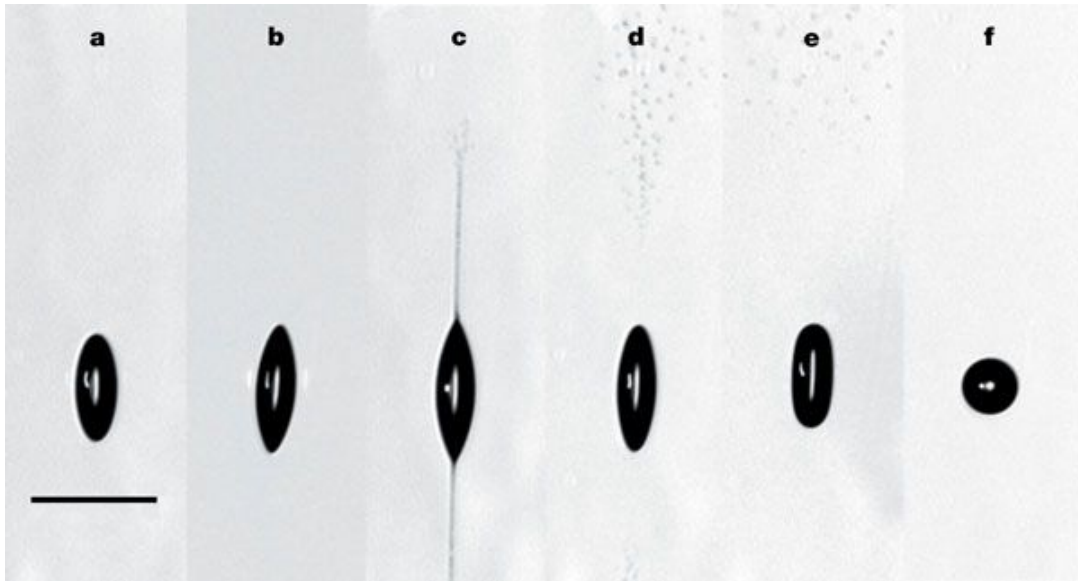
Voiman suuruus on suoraan verrannollinen hiukkasen varaustilaan  $q$ . Ilmakehän hiukkasilla varaustila on – ukkospilvien jäähiukkasia lukuunottamatta (Gardiner et al. 1985) – vain muutama alkeisvaraus/hiukkanen (Fuchs 1963), mikä ei ole hiukkaskokoluokassa  $D_p > 500$  nm riittävästi keskittämisen onnistumiseksi.

Koska EDB:n aiempi tutkimuskäyttö on keskittynyt lähinnä nestepisaroiden tutkimiseen, yleisin käytetty varauskeino on ollut kontaktivaraaminen pisaroinnin yhteydessä (P. Kulkarni et al. 2011). Varaus voidaan aikaansaada esimerkiksi johtamalla suurjännitepulssi nestettä sisältävään kapillaarineulaan, minkä seurauksena neulasta ejektoituu korkeasti varattu nestepisara (Davis ja Ravindran 1982). Nestepisaran kontaktivaraamisella saavutetaan helposti hyvin suuri varaustila, jolloin pisara kuivuessaan saattaa saavuttaa rajan, jossa sen kantaman varauksen repulsiovoiman suuruus saavuttaa sitä koossa pitävän pintajännitysvoiman. Mikäli pisara vielä kuivuessaan kutistuu, repulsiovoima ylittää pintajännitysvoiman aiheuttaen nk. Coulombin fission, eli pisaran osittaisen hajoamisen. Kuvassa 4.3 on EDB-kammiossa suurnopeuskameralla tallennettu kuvasarja hajoamistilanteesta (Duft et al. 2003).

Hajoamisrajaa kutsutaan *Rayleigh-rajaksi* fysiikan nobelisti lordi Rayleighin (oik. John William Strutt) mukaan. Rayleigh ennusti yli vuosisata sitten, että pallomaisen pisaran maksimivaraus ennen hajoamista on:

$$q^2 = 8\pi^2\epsilon_0\gamma D_p^3. \quad (4.2)$$

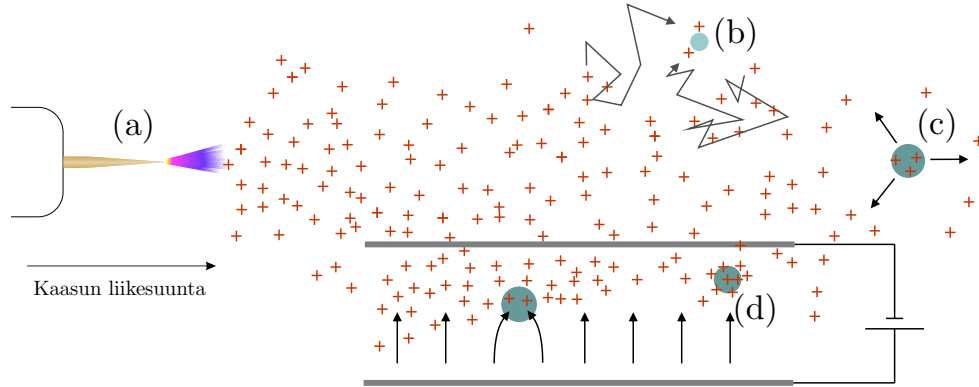
Yhtälössä 4.2  $q$  on varausmäärä,  $\epsilon_0$  tyhjiön permittiivisyys,  $\gamma$  nesteen pintajännitys ja  $D_p$  pisaran läpimitta (Rayleigh 1882). Kyseinen raja on teoreettinen yläraja hiukkasen sisältämälle varaukselle, joten se asettaa yhdessä kaasun läpilyöntikestävyyden kanssa maksimin Lorentzin voiman sähkökenttäkomponentille tasapainokammiossa.



**Kuva 4.3** Kuvasarja nestepisarasta, jonka sähkövarauksen aiheuttama repulsiovoima yltää pintajännityksen. Pisaraan muodostuu suihkupurkaukset vastakkaisista päistä, joiden mukana poistuu varausta ja materiaa siten, että sähköinen voima laskee riittävän matalaksi pintajännityksen suhteen (Duft et al. 2003).

Mikäli hiukkasen halutaan ajaa tasapainoasemaan suoraan esimerkiksi ulkoilmasta, se täytyy varata jollain muulla mekanismilla kuin kontaktivaraamisella. Kaasussa olevien pienhiukkasten varaustilan kasvattamiseksi käytetään pääasiassa koronapurkaukseen perustuvia aerosolivaraajia. Koronapurkaus syntyy, kun suurjännitteessä oleva terävä kappale – esimerkiksi neulan- tai johdonkärki – alkaa ionisoida ympäröivää kaasua suuren sähkökentän vaikutuksesta. Koronajännitteen kanssa samanmerkkiset ionit ajautuvat pois päin neulasta aiheuttaen nettovaraustiheyden kaasuun. Mikäli aerosolihiukkasen ajautuu ionipilveen, siihen takertuu ioneja, jotka varaavat sen. Hiukkaset varautuvat ionipilvessä kahdella eri päämekanismilla: *diffuusiovarautumisella* ja *kenttävarautumisella*. Varautumismekanismien nimistä käy ilmi myös niiden fysiikka: Diffusiovarautumisessa Brownin liike ajaa ioneja sattumanvaraisesti suuntiin kaasussa, ja silloin tällöin joku niistä päätyy hiukkasen pinnalle. Kenttävarautumisessa taas ulkoinen sähkökenttä ajaa ioneja kentän suuntaisesti (tai vastaisesti) ja ne päätyvät hiukkasen pinnalle kentän vaikutuksesta. Diffuusiovarautuminen on dominoiva varausmekanismi pienillä, nanometriluokan hiukkasilla ja kenttävarautuminen suurilla, halkaisijaltaan sadoista nanometreistä mikrometreihin olevilla hiukkasilla. Kyseinen jako johtuu kahdesta syystä: Suuremmat hiukkaset polarisoituvat ulkoisessa sähkökentässä ohjaten kenttäviivat kulkemaan sen kautta, mikä johtaa varausten ajautumiseen hiukasta kohti sähkökentän vaikutuksesta. Tä-

män lisäksi suuret hiukkaset varautuvat enemmän ja tehokkaammin, jolloin niiden itse aiheuttama sähkökenttä kasvaa merkittävän suureksi. Tällöin ionit eivät pääse yhtä tehokkaasti hiukkasen pinnalle pelkällä Brownin liikkeellä, vaan tarvitsevat ulkoisen sähkökentän kasvattaakseen hiukkasen varausta oleellisesti lisää.



**Kuva 4.4** Havainnekuva aerosolin varausmekanismeista. Kohdassa (a) näkyy koronakärki, joka korkean jännitteen seurauksena aiheuttaa kaasuun koronapurkauksen ja täten ionisoi sen molekyylejä. Ionit on merkitty kuvaan punaisina. Kohdassa (b) Brownin liikkeestä johtuva diffuusiovaraustapahtuma, kohdassa (c) varautuneen hiukkasen sähkökenttä hylkii ioneja, eikä hiukkanen varaudu enempää, ellei siihen kohdistu ulkoinen sähkökenttä, kuten kohdassa (d).

Kuvassa 4.4 on havainnekuva varautumismekanismeista ja koronapurkauksesta. Varautumismekanismeille on kehitetty myös semiempiiriset lausekkeet (Hinds 1999):

$$n_d = \frac{2\pi\epsilon_0 D_p kT}{e^2} \ln \left( 1 + \frac{D_p c_i e^2 N_i t}{8\epsilon_0 kT} \right) \quad (4.3)$$

ja

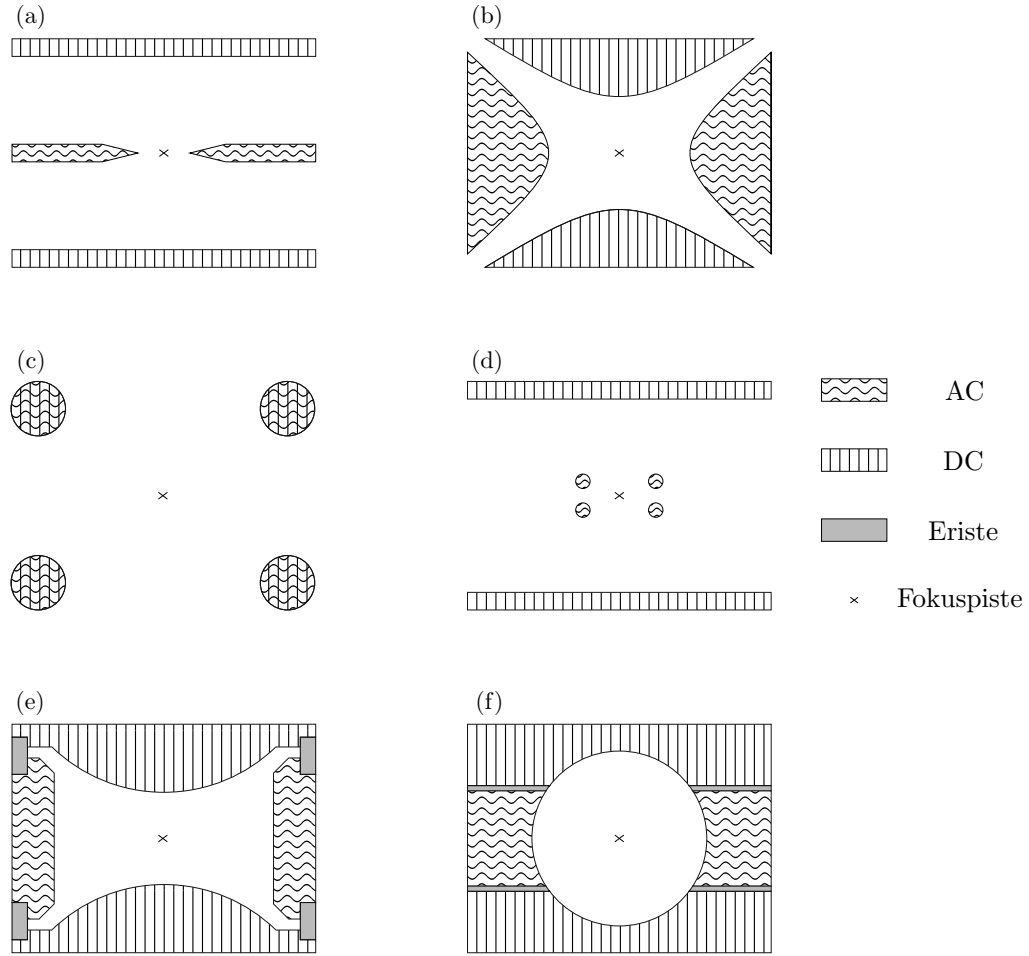
$$n_f = \left( \frac{3\epsilon}{\epsilon + 2} \right) \left( \frac{E\pi\epsilon_0 D_p^2}{e} \right) \left( \frac{\pi e Z_i N_i t}{4\pi\epsilon_0 + \pi e Z_i N_i t} \right), \quad (4.4)$$

joilla voidaan arvioida hiukkasen lopullisten alkeisvarausten määrää diffuusiovaraautumisessa ( $n_d$ ) tai kenttävaraautumisessa ( $n_f$ ). Diffuusiovaraautumisen kertoimista  $k$  on Boltzmannin vakio,  $T$  lämpötila,  $e$  alkeisvarauksen suuruus,  $c_i$  ionien keskimääräinen lämpöliikkeen suuruus,  $N_i$  ionipilven ionikonsentraatio ja  $t$  hiukkasen viipymäaika ko. ionikonsentraatiossa. Sähkövaraautumisen yhtälössä vaikuttaa lisäksi hiukkasen suhteellinen permittiivisyys  $\epsilon$ , ulkoisen sähkökentän suuruus  $E$ , sekä ionien sähköinen liikkuvuus  $Z_i$ .

## 4.2 Elektrodikonfiguraatioita ja käyttökohteita

Sähködynaamisesta tasapainokammioista on valmistettu useita erilaisia konfiguraatioita, joista pääsääntöisesti löytyvät tämän luvun johdannossa esiteltyt peruskomponentit, eli painovoiman kumoava tasajännitekenttä sekä fokusoiva vaihtojännitekenttä. Tietävästi ensimmäisen fokusointiominaisuuden sisältävän, aerosolihiukkasille suunnitellun tasapainokammion esitteli Straubel vuonna 1956, eli kolme vuotta Paulin ja Steinwedelin ioniloukun jälkeen (Straubel 1956). Kyseinen tasapainokammio koostui kolmesta elektrodista: Millikanin kokeen mukaisista pyöreistä tasajännite-elektrodeista ja niiden väliin lisäystä, rengasmaisesta vaihtojännite-elektrodista. Kyseisessä kokoonpanossa tasajännitelevyt olivat vielä maapotentiaalissa, mutta vuonna 1959 julkaistussa versiossa tasajännite-elektrodit sisälsivät jo Millikanin kokeen tyyppiset säädettävät tasajännitepotentiaalit (Straubel 1959). Kyseinen elektrodirakenne on esitelty kuvassa 4.5 (a). Samana vuonna Wuerker esitteli bihyperboloidaalisen EDB-kammion (Wuerker et al. 1959), joka on saavuttanut niin suositun aseman, että sitä kutsutaan akronyymilla SHEL (eng. *standard hyperboidal electrodynamic levitator*), joka viittaa standardiin hiukkasleijutinkammioiden joukossa (Davis ja Schweiger 2012). Wuerkerin esittelemän kammion rakenne on kuvassa 4.5 (b). Kuten kuvastakin voidaan havaita, bihyperboloidaalisen hiukkasloukun elektrodirakenne on sama kuin Paulin ioniloukussa. Muita tasapainokammioita on esitelty useita, joista mainittakoon tuplarengaskonfiguraatio (kuva 4.5 (c) (Berg et al. 1970)), tuplarengas/tuplalevykonfiguraatio (kuva 4.5 (d), (Weiss-Wrana 1983)), tuplapuolipallokonfiguraatio (kuva 4.5 (e), (Richardson et al. 1983)), sekä pallokammiokonfiguraatio (kuva 4.5 (f), (Arnold ja Folan 1987)).

Koska hiukkasleijutus mahdollistaa yksittäisen pienhiukkasen jatkuvan ja pitkäkestoisien optisen havainnoinnin, sitä on käytetty aerosolifysiikan työkaluna vuosikymmeniä. Straubel tutki 1950-1980 -lukujen ajan kuva 4.5 (a):n mukaisen kammion avulla muun muassa aerosolihiukkasen haihtumista ja varaustilan muutosta (Straubel 1959), geometrisen sironnan ominaisuuksia (Gebhart ja Straubel 1965), sekä kemiallisten reaktioiden vaikutusta hiukkasen sirontasignaaliin (Straubel 1982). Hanson ryhmineen käyttivät samaa konfiguraatiota tutkiessaan muutamien kymmenien mikrometrien kokoisten pisaroiden käyttäytymistä edellisessä luvussa esitellyn Rayleighin rajan (yhtälö 4.2) tuntumassa (Ataman ja Hanson 1969; Schweizer ja Hanson 1971). Ray käytti tuplarengaskonfiguraatiota (kuva 4.5 (c)) Mie-teorian yhteensovittamiseen kokeellisten mittausten kanssa vuonna 1991 (Ray et al. 1991).



**Kuva 4.5** Erilaisia elektrodikonfiguraatioita EDB-kammiolle. Kuvassa (a) Straubelin elektrodirakenne vuodelta 1959, (b) Wuerkerin 1959 esittelemä SHEL-elektrodirakenne (eng. standard hyperboloidal electrodynamic levitator), (c) tuplarengaskonfiguraatio (Berg et al. 1970), (d) tuplarengas/tuplalevykonfiguraatio (Weiss-Wrana 1983), (e) tuplapuolipallokonfiguraatio (Richardson et al. 1983) sekä kuvassa (f) pallokammionkonfiguraatio (Arnold ja Folan 1987). Kaikki kammiot ovat pysty akselin suhteen pyörähdyssymmetrisiä. Tämän diplomityön kokeellisessa osuudessa käytetyn kammion elektrodikonfiguraatio on lähimpänä rakenteita (c) ja (d).

Optisen spektroskopian kehityksen myötä myös pienhiukkasten optiseen analyysiin on saatu lisää tehokkaita työkaluja. Vuosituhannen taitteessa Raman-spektroskopian kanssa EDB:n ovat yhdistäneet muun muassa Widmann (Widmann et al. 1998), Schweiger, (Laucks et al. 2000) ja Lee (A. K. Lee ja Chan 2007, A. K. Lee et al. 2008). Myös fluoresenssispektroskopiaa on hyödynnetty hiukkasloukussa esimerkiksi biohiukkasten tunnistamiseksi ja luokittelemiseksi (Saari et al. 2016). Viimeisimpänä kehitysaskeleena on ollut laser-indusoitu emissiospektroskopia, jolla päästään alkuainetason analyysiin pienillä määrillä analysoitavaa massaa (S. T. Järvinen et al. 2014).

Tämän diplomityön mittalaitetekoonpanossa käytetty tasapainokammio on edellä esitelyihin kammioihin verrattuna lähimpänä tuplarengas/tuplalevykonfiguraatioita, eli kuvassa 4.5 (d) olevaa kammiota. Kammio esitellään tarkemmin luvussa 5.2 muun mittalaitteiston ohella.

### 4.3 Matemaattinen käsittely

Hiukkasen sähködynaaminen tasapaino voidaan ilmaista fysiikan peruslakien avulla. Kuten työn kokeellisessa osuudessa luvussa 6.2 havaitaan, kappaleen vauhti on selkeästi epärelativistista, joten sen liiketila laskettavissa klassisesti Newtonin toisen lain mukaisesti:

$$\Sigma \mathbf{F} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}. \quad (4.5)$$

Kun varattu hiukkanen on sekä gravitaatio- että sähkökentässä, siihen kohdistuu painovoiman lisäksi sähköinen voima. Lisäksi, mikäli hiukkanen liikkuu väliaineessa, siihen kohdistuu Stokesin lain mukainen, liikesuuntaa vastaan oleva viskoosivoima. Näin yhtälö 4.5 saa muodon

$$\mathbf{F}_S + \mathbf{F}_g + \mathbf{F}_E + \mathbf{F}_{\text{ext}} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}, \quad (4.6)$$

jossa ensimmäinen termi ( $\mathbf{F}_S$ ) on edellämainittu viskoosivoima,  $\mathbf{F}_g$  painovoima,  $\mathbf{F}_E$  sähkökentän aiheuttama voima yhtälöstä 4.1, ja  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$  on mahdollisten ulkoisten voimien summa. Ulkoisia voimia voivat hiukkaseen aiheuttaa esimerkiksi lämpötilagradientit tai säteilypaine. Avataan vielä yhtälö 4.6 voimiensa tunnetuiksi funktioiksi:

$$\frac{-3\pi\eta\chi D_p}{C_c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\mathbf{g} + q\mathbf{E}_{\text{DC}}(\mathbf{r}) + q\mathbf{E}_{\text{AC}}(\mathbf{r})\cos(\omega t) + \mathbf{F}_{\text{ext}} = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}. \quad (4.7)$$

Yhtälössä 4.7  $\eta$  on kaasun dynaaminen viskositeetti,  $\mathbf{g}$  putoamiskiihtyvyys,  $\mathbf{E}_{\text{DC}}$  ja  $\mathbf{E}_{\text{AC}}$  ovat sähkökentän tasa- ja vaihtojännitekomponentit, sekä  $\omega$  on käytetyn vaihtojännitteen kulmataajuus. Hiukkasen ominaisuuksista  $D_p$  on hiukkasen läpimitta,  $m$  massa,  $q$  sähkövaraus,  $\chi$  muotoparametri,  $C_c$  Cunninghamin liukukorjauskerroin (Cunningham 1910) ja  $\mathbf{r}$  paikkavektori.

Redusoidaan nyt tarkastelu symmetrian vuoksi vain pystysuuntaiseen dimensioon ja tarkastellaan hiukkasta lähellä tasapainoasemaa. Mikäli oletetaan, että tasajännite-



komponentti on säädettävissä siten, että se kumoaa painovoiman, eikä hiukkaseen vaikuta merkittäviä ulkoisia voimia, niin 4.7 sievenee lopulliseen muotoonsa:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{3\pi\eta\chi D_p}{mC_c} \frac{dz}{dt} + \frac{q\xi}{m} z \cos(\omega t) = 0, \quad (4.8)$$

jossa  $z$  on hiukkasen etäisyys tasapainoasemasta pystyakselia pitkin. Yhtälössä on oletettu lineaarinen sähkökentän kasvu etäännyttäessä tasapainoasemasta, mikä todetaan riittäväksi oletukseksi simulaatioin luvussa 6.2. Tällöin  $\xi$  on vaihtosähkökentän suunnattu derivaatta symmetria-akselilla, mikä kuvaa sähkökentän (lineaarista) muutosnopeutta tasapainoasemasta etäännyttäessä. Yhtälö on tunnistettavissa toisen asteen lineaariseksi differentiaaliyhtälöksi, josta ei voida eksplisiittisesti ratkaista hiukkasen sijaintia. Tasapainoaseman matematiikkaa ovat kuitenkin käsitelleet analyttisesti muun muassa Frickel (Frickel et al. 1978), Davis (Davis 1985) ja Hartung (Hartung ja Avedisian 1992). He päätyivät laskennassa stabiilisuusparametreihin, joilla voidaan yhdistää monien erimallisten tasapainokammioiden stabiilisuuskäsittely. Mikäli korvataan etäisyys keskipisteestä  $z$  ja aika  $t$  dimensiottomilla parametreilla  $Z = z/z_0$  ( $z_0$  on etäisyys keskipisteestä jännite-elektrodille) ja  $\tau = \omega t/2$ , yhtälö 4.8 voidaan sieventää dimensiottomaan muotoon

$$\frac{d^2 Z}{d\tau^2} + \delta \frac{dZ}{d\tau} + 2\beta Z \cos(2\tau) = 0, \quad (4.9)$$

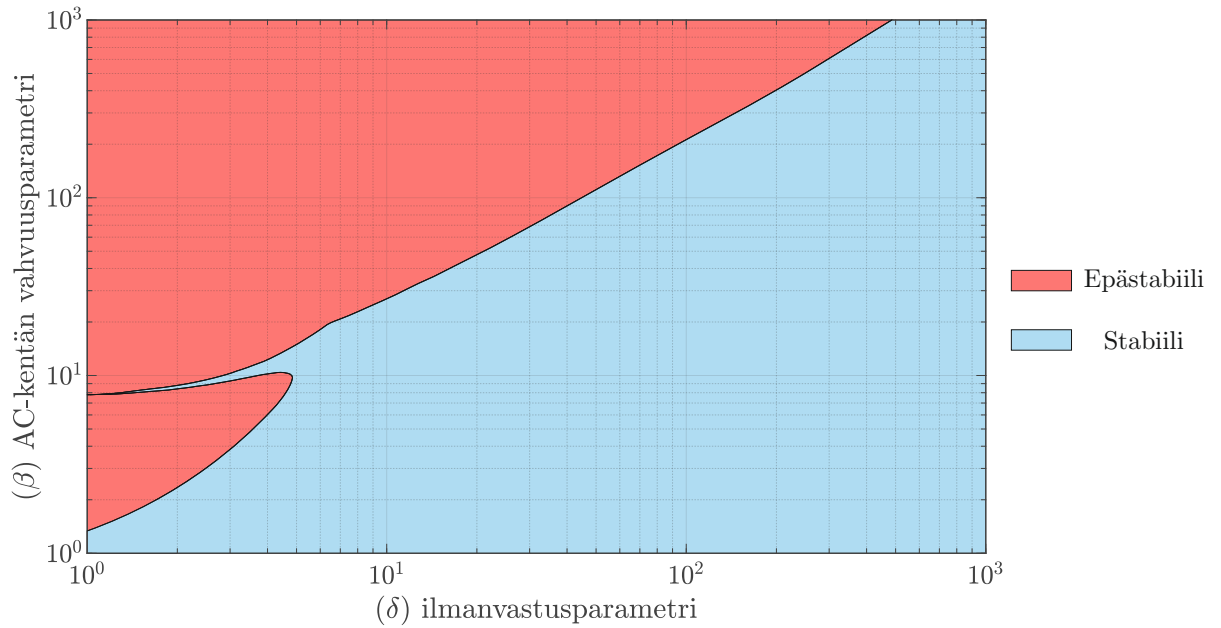
jossa  $\delta$  ja  $\beta$  ovat tasapainoaseman stabiilisuusparametrit (P. Kulkarni et al. 2011). Melko suoralla algebralla päädytään parametrien lausekkeisiin

$$\delta = \frac{6\pi\eta\chi D_p}{C_c m \omega} = \frac{36\eta\chi}{C_c D_p^2 \omega \rho} \quad (4.10)$$

ja

$$\beta = \frac{2q\xi}{\omega^2 m}. \quad (4.11)$$

Näitä parametreja varioimalla voidaan tarkastella numeerisesti hiukkasen radan stabiilisuutta vaihtojännitteen aiheuttamassa sähkökentässä dimensiottomasta yhtälöstä 4.9. Kuvaan 4.6 on laskettu tuloksia hiukkasen sijainnin stabiilisuudesta, kun  $\delta \in [1, 1000]$  ja  $\beta \in [1, 1000]$ .



**Kuva 4.6** Numeerisesti yhtälöstä 4.9 lasketut pienhiukkasen stabiilisuusalueet stabiilisuusparametrien  $\delta$  ja  $\beta$  funktiona. Kuvasta huomataan, että AC-kentän vahvuusparametrin kasvaessa ilmanvastusparametrin täytyy kasvaa tarpeeksi nopeasti stabiilin tasapainon syntymiseksi.

Kuvaajassa 4.6 olevat alueet saavat värinsä siten, että hiukkanen on ensin asetettu simulaatiossa lepoon etäisyydelle  $z_0/4$  kammion tasapainoasemasta, jonka jälkeen on numeerisesti lentorata laskemalla selvitetty, hakeutuuko se kohti tasapainoasemaa (sininen) vai karkaako se kammioista (punainen). Kuvaajan perusteella voidaan arvioida, että tasapaino on stabiili, mikäli ilmanvastusparametri  $\delta$  on riittävän suuri AC-kentän vahvuusparametriin  $\beta$  nähden. Epästabiileilla alueilla vaihtojännitteen aiheuttama oskillaatio muuttuu liian voimakkaaksi ja hiukkanen ajautuu ulos kammioista tai kammion seinämiin. Parametreja ja valmiiksi laskettuja stabiilisuusalueita hyödyntäen voidaan siis arvioida etukäteen käytettävien mittausasetuksien toimivuutta käytännön mittauksissa.

## 5. MITTAUSMENETELMÄ JA MITTALAITTEISTO

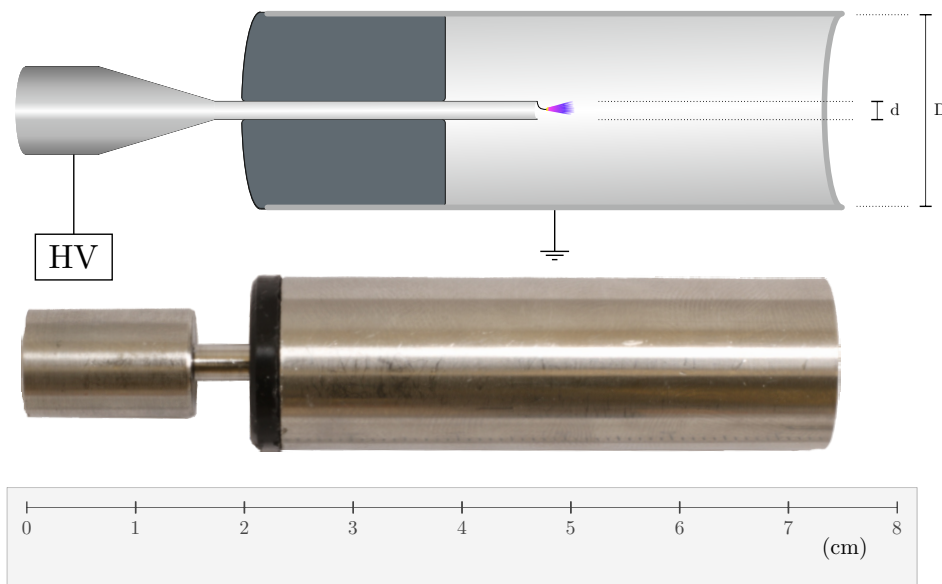
Tässä luvussa esitellään EDB:n ja LIBS:n yhdistävä mittausmenetelmä pienhiukkasten alkuaineanalyysin suorittamiseksi sekä analyysiin tarvittava mittalaitteisto. Mittausmenetelmää on aiemmin käyttänyt Järvinen (S. T. Järvinen et al. 2014) ja Saari (Saari et al. 2016) samoilla päämäärillä, mutta vesituotetuille hiukkasille. Oleellinen ero edelliseen onkin aerosolin tuottamattomuudessa: aiemmin pienhiukkaset on tuotettu pietsosähköisellä nestepisaroinnilla suoraan kammioon, nyt ne tuodaan kaasun mukana kammion ulkopuolelta.

Aerosolista tehtävässä mittauksessa ja nestetuottamisessa olennaisin ero on hiukkasten varaustilassa: kuten luvussa 4.1 todettiin, pisaroista kuivaneiden hiukkasten varaustila on usein Rayleigh-rajalla. Aerosolivaraajilla ei päästä vastaaviin varauslukuihin ilman hiukkasen koon kasvattamista varaustapahtuman ajaksi, joten hiukkasen kaasusta sähkökenttään kaappaamista rajoittaa olennaisesti sähkövarauksen pienuus. Tutkimustyössä havaittiin, ettei tavanomaisilla aerosolivaraajilla päästä tarpeeksi suuriin varauslukuihin, joten varautumisongelman ratkaisemiseksi valmistettiin uusi aerosolivaraaja, jonka tarkoitus on tuottaa mahdollisimman paljon varausta suurehkoille hiukkasille. Varaaja on esitelty seuraavassa alaluvussa ja sen toimintaa on analysoitu luvussa 6.1.

Varaajan jälkeisessä alaluvussa esitellään mittalaitteisto tarkemmin ja viimeisenä analysointimenetelmän käytännön toteutus. Tämän jälkeen seuraavassa luvussa siirytään tulosten esittelyyn sekä varaajan, tasapainokammion että alkuaineanalyysin suhteen.

## 5.1 Hiukkasvaraaja

Kuten luvun johdannossa mainittiin, tasapainon onnistumiseksi hiukkasille tarvittiin aiempaa suurempi sähkövaraus. Tavanomaisilla hiukkasvaraajilla on perinteisesti pyritty saavuttamaan toistettava ja hyvin tunnettu varausjakauma sekä pienet hiukkashäviöt, joten varaajaa, jonka tavoitteena on yksinkertaisesti saavuttaa mahdollisimman korkea varauksila, ei ollut valmiina saatavilla. Pienhiukkasen varaustilan maksimoimiseksi kehitettiin täten uusi hiukkasvaraaja, jonka rakenne käy ilmi kuvasta 5.1.



**Kuva 5.1** Pienhiukkasvaraajan poikkileikkaus ja valokuva varaajasta. Pienhiukkaset tulevat sisään vasemmalta pienemmästä putkesta ja poistuvat koronapurkausalueen läpi oikealle. Ulomman putken sisähalkaisija  $D = 13$  mm ja sisemmän putken  $d = 2,1$  mm. Kaasua ionisoiva koronapurkaus on sisemmän putken ulostuloaukolla, joten hiukkaset ovat varautuessaan suuressa sähkökentässä, mikä tehostaa erityisesti suurten hiukkasten varautumista. Koska koko sisempi putki on suurjännitteessä, sähköiset häviöt putken sisällä jäävät pieneksi.

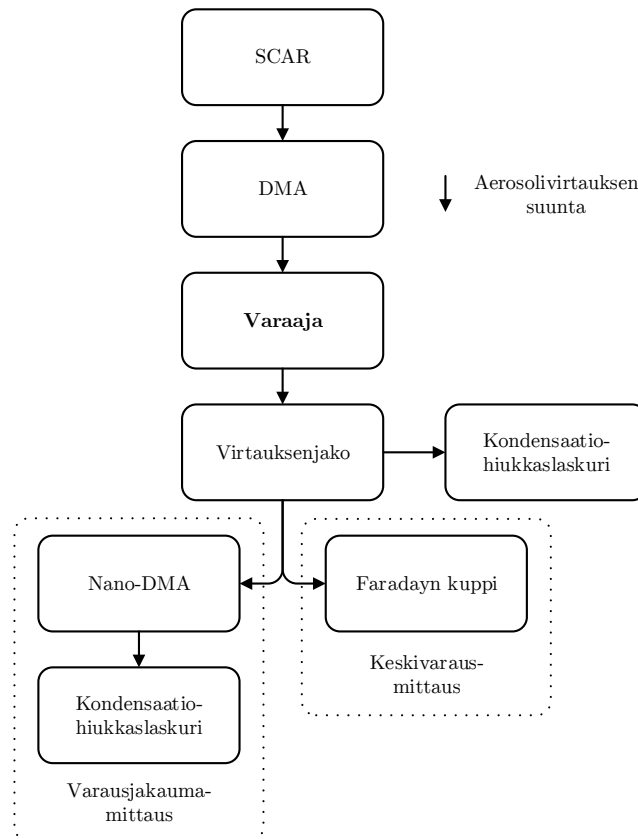
Varaajassa on kaksi sisäkkäistä putkea, joista sisemmässä on kartiomainen supistus putken sisähalkaisijassa kymmenestä millimetristä n. kahteen millimetriin. Sisempi, pillimäinen putki on suurjännitteessä. Sen päässä on galvaanisessa kontaktissa ohuesta teräslangasta valmistettu koronapurkauskärki, jonka paksuus on n. 0,2 mm. Varaajan muotoilulla pyritään minimoimaan hiukkasten kokema sähkökenttä ennen varautumisaluetta, mutta maksimoimaan sähkökenttä varautumisalueella. Pieni sähkökenttä ennen varautumista vähentää sähköisiä häviöitä ja suuri sähkökent-

tä varautumisalueella tehostaa kenttävarautumista yhtälön 4.4 mukaisesti suoralla suhteella.

Varautumisalueen sähkökenttää on pyritty kasvattamaan asettamalla koronapurkaus hiukkasten välittömään läheisyyteen, sillä koronapurkaus itsessään syntyy vain suuressa sähkökentässä. Koronapurkauslähteenä on myös pyritty käyttämään paksua koronakärkeä, sillä koronapurkaus syntyy sitä korkeammassa sähkökentässä, mitä suurempi koronakärjen halkaisija on.

Varaajan kokeellinen karakterisointi suoritettiin käyttäen SCAR-kalibrointijärjestelmää (eng. single-charged aerosol reference), jolla voidaan tuottaa kerran varattua aerosolia DOS (dioktyyli-sebakaatti) -hiukkasista laajalla kokoskaalalla (Yli-Ojanperä et al. 2010). Mikäli aerosoli on kerran varattua, siitä voidaan valikoida kapea kokojakauma differentiaalisella liikkuvuusanalyysaattorilla (eng. DMA = differential mobility analyzer), mikä mahdollistaa koon funktiona tehtävät mittaukset (Knutson ja Whitby 1975).

Varaajan toimintaa analysoitiin sekä kokeellisesti että simulaatioin. Kokeellisesti varaajan toiminnasta mitattiin aritmeettinen keskivaraus hiukkasta kohden sekä varausjakauma hiukkaskoon funktiona. Varauksen aritmeettinen keskiarvo mitattiin elektrometriin liitettyä Faradayn kuppia (Högström et al. 2014) ja kondensatiohiukkaslaskuria hyödyntäen: mikäli tiedetään hiukkasten lukumäärä tilavuusyksikköä kohden ja niiden suodattimelle tunnetulla tilavuusvirralla tuoma sähkövirta, voidaan hiukkasten keskivaraus laskea helposti. Varauskajakauma puolestaan mitattiin hyödyntämällä toista kondensatiohiukkaslaskuria ja DMA:ta, jonka jännitettä muuttamalla voidaan hiukkaskoon pysyessä vakiona vaihtaa läpipääsevien hiukkasten varaustilaa. Kaaviokuva mittausjärjestelyistä on kuvassa 5.2. Simulaatiolla pyrittiin selvittämään varaajassa vallitsevan sähkökentän suuruutta sekä sisemmän putken sisällä että varaustilavuudessa.



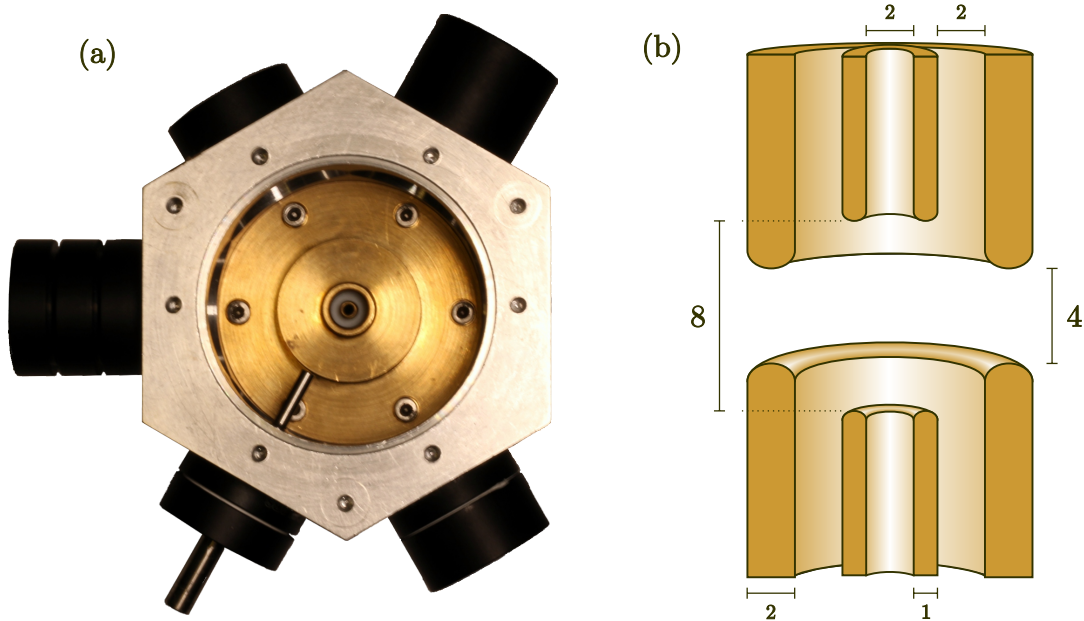
**Kuva 5.2** Mittausjärjestely varaajan karakterisointimittauksista. Katkoviivalla ympyröidyt haarat ovat käytössä yksi kerrallaan. Keskivaraus mitattiin pelkällä Faradayn kupilla ja kondensaatiohiukkaslaskurilla, varausjakaumassa käytettiin Nano-DMA:ta ja kahta kondensaatiohiukkaslaskuria.

Luvussa 6.1 on esitelty tuloksia edellämainituista kokeellisista ja numeerisista tutkimuksista. Seuraavaksi esitellään loput mittalaitteistosta ja siirrytään kohti analyysimenetelmän esittelyä.

## 5.2 Mittalaitteisto

Analyysimenetelmälle sopivaa mittalaitteistoa suunnitellessa täytyy huomioida muutama tärkeä reunaehto: Koska analyysi toteutetaan optisesti sähkökentässä leijuvalla hiukkasella, täytyy analyysitilavuuteen olla sekä optinen että sähköinen pääsy. Tämän lisäksi pienhiukkaset on saatava tuotua kammioon – ja pidettyä siinä. Kammion on siis oltava ilmatiivis, sillä muuten mahdolliset ulkoiset paineenvaihtelut häiritsevät tasapainoasemassa olevaa hiukkasta. Lisäksi tasapainotilavuuden sähkökentän on oltava tarpeeksi suuri riittävän stabiilisuuden saavuttamiseksi.

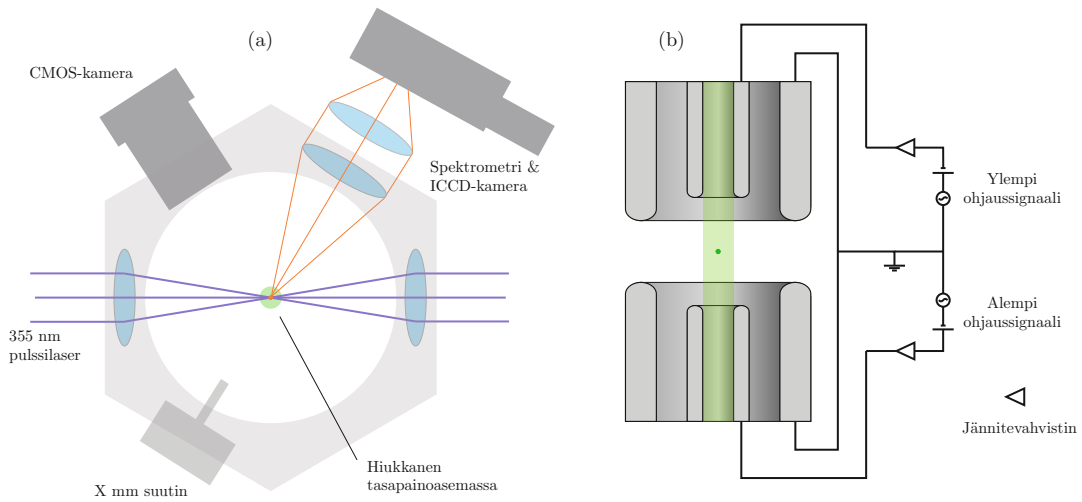
Käytetyn tasapainokammion on julkaissut Heinisch vuonna 2009 (Heinisch et al. 2009) mitatessaan nestepisaroiden haihtumisdynamiikkaa Raman-sironnan avulla. Ulkoisesti kammio on heksagonin muotoinen ja se sisältää kahdeksan optista ikkunaa sisäpuolelle siten, että kuusi on kammion sivuilla ja kaksi ylä- ja alapuolella elektrodien läpiviennistä. Tämä mahdollistaa optisen pääsyn tasapainotilavuuteen efektiivisesti jokaisesta suunnasta. Valokuva kammioista ja havainnekuva sen elektrokongfiguraatiosta on kuvassa 5.3. Tasapainotilavuus on kammion symmetriakeskipisteessä, jonka molemmin puolin on putkimaiset vaihtojännite-elektrodit. Näitä sisäelektrodeja ympäröivät maapotentiaalissa olevat, samanmuotoiset ulkoelektrodit. Myös painovoiman kumoava tasajännite johdetaan sisempiin elektrodieihin. Elektrodiputkien päätyjen reunat on pyöristetty siten, että efektiivisesti ne näyttävät tasapainoasemasta katsottuna renkailta. Ulkoelektrodit vahvistavat vaihtokentän amplitudia tasapainotilavuuden läheisyydessä (Heinisch et al. 2009) sekä varmistavat sähkökentän symmetrisyyden luoden Faradayn häkin sisäelektrodien ympärille.



**Kuva 5.3** Kuvassa (a) vasemmalla on valokuva tutkimuksessa käytetystä tasapainokammioista. Kammion kansi on poistettu, ja se on identtinen pohjan kanssa. Mustat putkimaiset rakenteet sivuilla sisältävät linsejä tai ikkunoita kammion sisään, lukuunottamatta aerosolin sisääntuloa, joka on kuvassa vasemmalla alhaalla. Myös kammion keskellä – pohjassa ja kannessa – on pienemmät optiset ikkunat kammioon keskielektrodien läpiviennestä. Oikeassa kuvassa (b) on kammion keskellä oleva elektrodirakenne. Kuvassa ilmoitetut mitat ovat millimetrejä. Elektrodien kytkentäkaavio on esillä kuvassa 5.4 (b).

Sähköinen pääsy kammioon saavutetaan kannen ja pohjan sähköisistä läpiviennistä. Keskielektrodien jännite tuodaan BNC-liittimin kanteen tai pohjaan, joista se

päätyy jousineulan kautta elektrodille. Kuvassa 5.4 on esitelty kammion kytkentäkaavio (b) sekä optisen mittauksen olennaiset komponentit (a).



**Kuva 5.4** Havainnekuva mittalaitteiston toiminnallisista osista. Vasemmalla kuvassa (a) laser-indusoidun emissiospektroskopian tärkeimmät osat, oikealla kuvassa (b) elektrodien kytkentäkaavio.

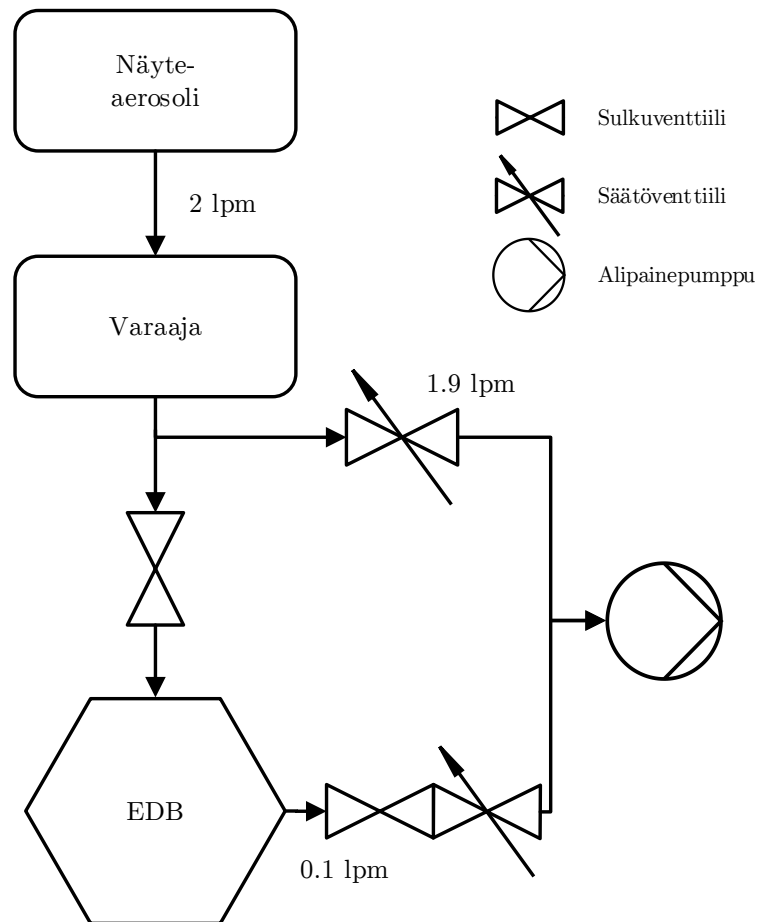
Kuvassa 5.4 näkyville jännitevahvistimille tuotetaan signaalijännite joko tietokonepohjaisesti DAQ-korttia hyödyntämällä tai signaaligeneraattorilla ja operaatiovahvistintoimisella tasajännitteensäätöpiirillä. Jännitevahvistimet vahvistavat signaalijännitteen esimerkiksi satakertaiseksi, jolloin saavutetaan riittävä sähkökenttä tasapainon onnistumiseksi.

Kammio kiinnitetään riittävän osumatarkkuuden saavuttamiseksi optiseen pöytään. Tarvittavat optiikan komponentit ovat pulssilaser, spektrometri ja ICCD-kamera. Myös CMOS-kennokamera ja näkyvän valon aallonpituudella oleva diodilaser ovat tarpeen hiukkasen sijainnin monitoroimiseksi. Sekä pulssilaser että spektrometri täytyy kohdistaa samaan tasapainoasemaan, johon hiukkanen sähkökentässä ajautuu. Tämän diplomityön kokeellisissa mittauksissa käytetty mittalaitteisto on esitelty tarkemmin luvussa 6.3.

### 5.3 Analysointimenetelmä

Edellisissä kappaleissa esitellyn laitekoonpanon avulla voidaan toteuttaa toistettava mittausta, jolla analysoida pienhiukkasten alkuainesisältöä. Tässä alaluvussa esitellään analysointimenetelmän pääpiirteet käytännössä.

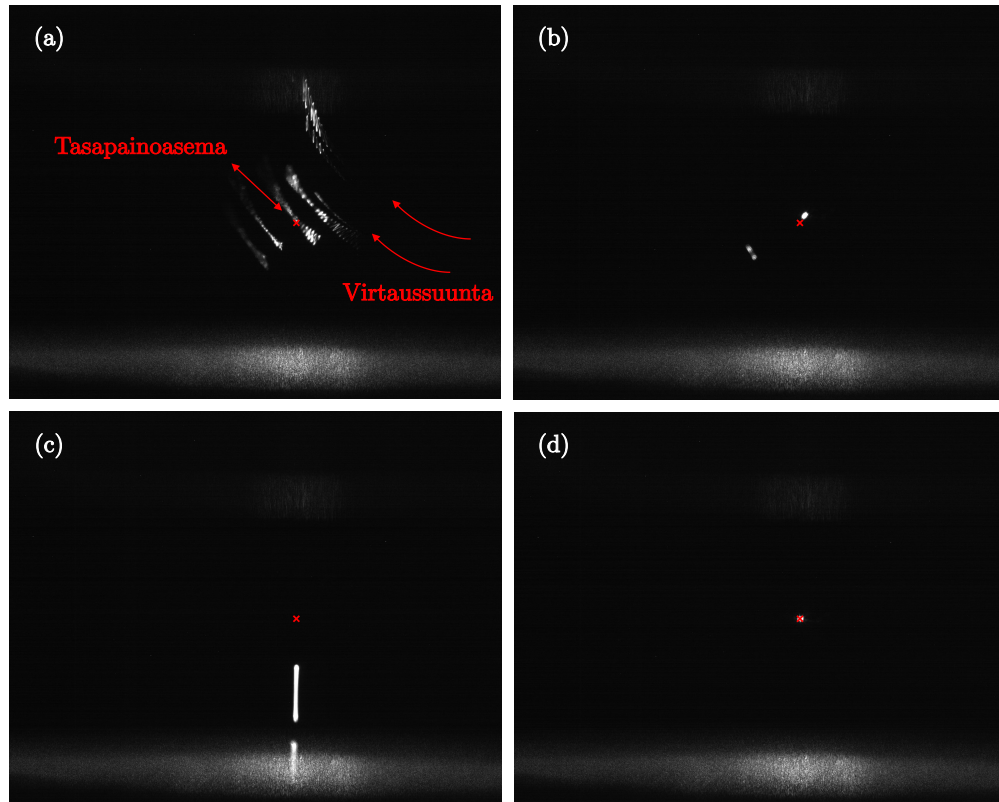




**Kuva 5.5** Kaaviokuva aerosolivirtauksien järjestelyistä mittalaittekokoonpanossa. Hiukkasvaraaja toimii 2 lpm virtauksella ja kammion läpi virtaa vain 0,1 lpm, joten suurin osa tilavuusvirrasta ohjataan kammion ohi. Mikäli konsentraatio on liian pieni, hiukkasia voidaan konsentroida virtuaali-impaktorilla ennen kammiota.

Kaaviokuva aerosolivirtauksista mittauskokoonpanossa on esitelty ylläolevassa kuvassa 5.5. Kuvassa ylimpänä näkyvä, analysoitava aerosoli voidaan ottaa ympäröivästä kaasusta tai tuottaa aerosolintuottamissysteemillä, kuten esimerkiksi luvussa 5.1 esitellyllä SCAR-laitteistolla. Näyteaerosoli tuodaan varaajan läpi 2 lpm virtauksella, jonka jälkeen osa virtauksesta jatkaa kammioon 2,4 mm sisähalkaisijaltaan olevan suuttimen läpi. Koska kammion läpivirtaus on vain 0,1 lpm, ennen EDB-kammiota on poisto, johon päätyy suurin osa kaasun tilavuudesta. Mikäli konsentraatio ei ole riittävän suuri, hiukkasia voidaan konsentroida esimerkiksi virtuaali-impaktorilla (Loo ja Cork 1988) ennen varaajaa ja/tai sen jälkeen. Ideaalisti inertialtaan riittävän suuret hiukkaset jatkavat virtuaali-impaktorissa analysoitavaksi, vaikka suurin osa kaasusta imetään niihin nähden eri virtauslinjaan. Kammiossa kaasuvirtauksen virtaussuunta on sivusta kohti yläelektrodia, jossa on kaasunpoisto

ylemmän sisäelektrodin sisällä. Kaasuvirtausta kammion läpi säädetään neulaventtiilillä tai massavirtasäätimellä kammion jälkeen. Kun virtaus on säädetty sopivaksi, sähkökenttä on päällä ja kammiossa on riittävästi hiukkasia, virtauksen sulkeminen kammion jälkeisellä venttiilillä johtaa siihen, että yksi tai useampi hiukkanen jää kammioon. Myös ennen kammiota oleva venttiili tulee tämän jälkeen sulkea, jotta näytelinjassa mahdollisesti tapahtuvat painenvaihtelut eivät aiheuta häiriötä hiukkasen tasapainoon.



**Kuva 5.6** CMOS-kameralla tallennettu Kuvasarja pienhiukasloukun toiminnasta. Kohdassa (a) oikealla virtausnopeudella kulkevien hiukkasten havaitaan liikkuvan kammiossa kohti yläelektrodia ja oskilloivan sähkökentän vaikutuksesta. Kun virtaus suljetaan, havaitaan, että kammioon jää useampi hiukkanen (kohta (b)), joista ylimääräiset voidaan ajaa pois kammioista elektrodien välistä tasajännitepotentiaalia säätämällä (kohta (c)). Lopulta kohdassa (d) kammioon jää vain yksi hiukkanen tasapainoasemaan analyysia varten.

Kuvassa 5.6 on vaihteittainen esimerkki analyysin alkuvaiheesta. Elektrodien välisessä tilavuudessa kulkevat, yli 700 nanometrin hiukkaset on helppo havaita CMOS-kameran ja alaelektrodin läpituonnista valaisevan diodilaserin ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) avulla. Mikäli kammioon jää kerralla useampi kuin yksi hiukkanen, ylimääräiset hiukkaset voidaan ohjata pois kammioista kuvan (c) mukaisesti elektrodien välistä tasajännitekomponenttia säätämällä.

Kun hiukkasen tasapainoasema on selvillä, laserpulssi voidaan fokusoida linssisysteemillä samaan tilavuuteen. Pulssilaserin lisäksi tasapainoasemasta lähtevä valo täytyy fokusoida linsseillä siten, että emissiofotonit osuvat spektrometrin rakoon, jonka leveytenä on käytetty 10 mikrometriä. Mikäli sekä pulssilaser että spektrometri on fokusoitu oikein, pulssilaserin tuottama laserpulssi ionisoi hiukkasen, joka jäähtyessään lähettää emissiospektrin kohti spektrometrin tuloaukkoa. Spektrometri hajottaa spektrin eri aallonpituuksiin, jotka voidaan havaita siihen liitettyllä vahvistinkameralla. Aallonpituuksista voidaan päätellä hiukkasen sisältämät alkuaineet. Laser voidaan laukaista tasapainoaseman sirontasignaalia monitoroimalla tai manuaalisesti silloin, kun CMOS-kameran kuvassa näkyy hiukkanen oikeassa kohdassa.

## 6. TULOKSET JA ANALYYSI

Tässä kappaleessa esitetään ja analysoidaan mittaus- ja simulaatituloksia varaajan toiminnasta, tasapainokammion suorituskyvystä sekä mitattuja spektrejä alkuaineanalyysistä. Koska varausluvun tietäminen on oleellista tasapainokammion toiminnan kannalta, hiukkasvaraajan karakterisointi käsitellään ensin, jonka jälkeen esitellään tulokset EDB:n analysoimiseksi tehdyistä numeerisista ja kokeellisista tutkimuksista. Viimeisenä käsitellään laitekokoonpanolla analysoituja emissiospektrejä pienhiukkasista.

### 6.1 Hiukkasvaraaja

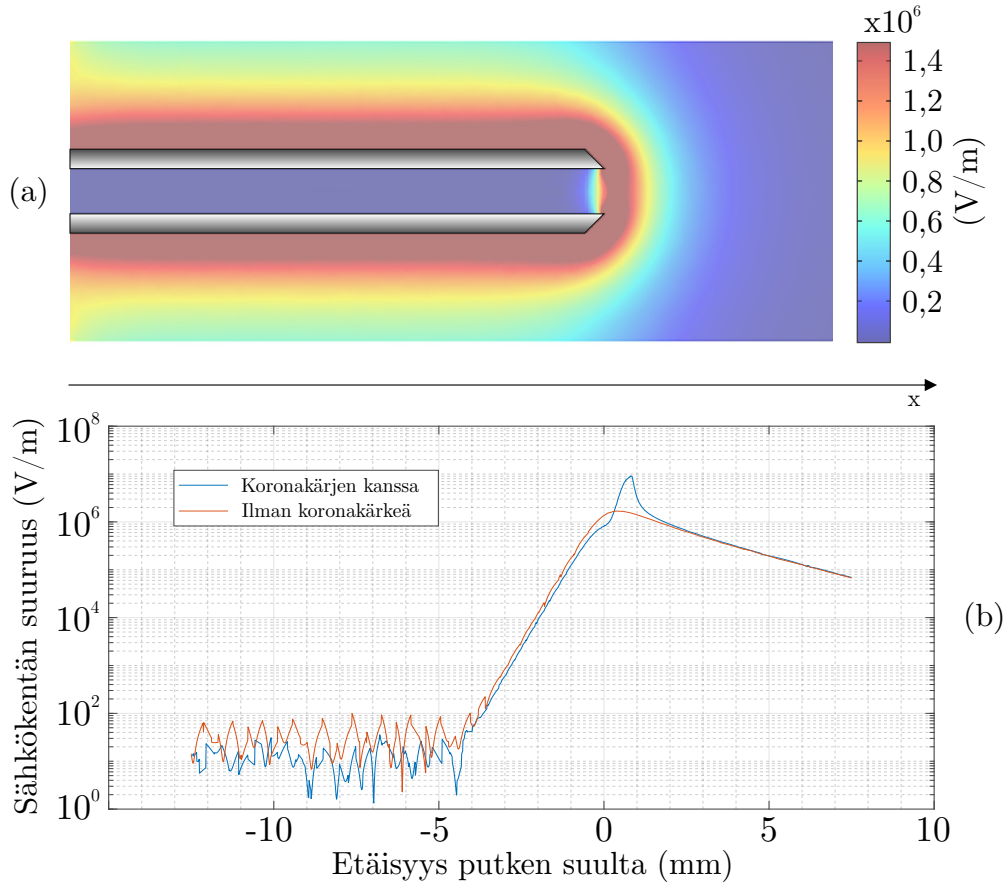
Luvussa 5.1 esitellyn hiukkasvaraajan toimintaa tutkittiin sekä sähkökenttäsimulaatioilla että kokeellisilla mittauksilla. Seuraavaksi esitellään mittaustulokset ja sähkökenttäsimulaatit varaajan toiminnasta, jonka jälkeen ne sovitetaan teorian kanssa varauslukusovittein ja verrataan tuloksia muihin varaajakonsepteihin.

#### Mittaus- ja simulointitulokset

Kuvassa 6.1 on esiteltynä sähkökentän voimakkuuden poikkileikkaus sisemmän putken lähiympäristössä (kohta (a)), sekä sähkökentän suuruus hiukkasen sijainnin funktiona varaajan keskiakselilla (kohta (b)). Simulaatiossa sisemmän putken jännite on asetettu arvoon 5,10 kV, jota käytettiin myös kokeellisissa mittauksissa. Simulointi on toteutettu sekä koronakärjen kanssa että ilman kärkeä. Sähkökentän profiilikuvassa koronaneula on jätetty pois selkeyssyistä, mutta kuten kuvaajasta (b) havaitaan, noin kahden millimetrin päässä koronaneulan kärjestä sähkökentät ovat yhtä suuret molemmissa tilanteissa. Myös varaajassa syntyvän ionipilven sekä varautuneiden hiukkasten aiheuttama sähkökenttä on jätetty tarkastelun ulkopuolelle.

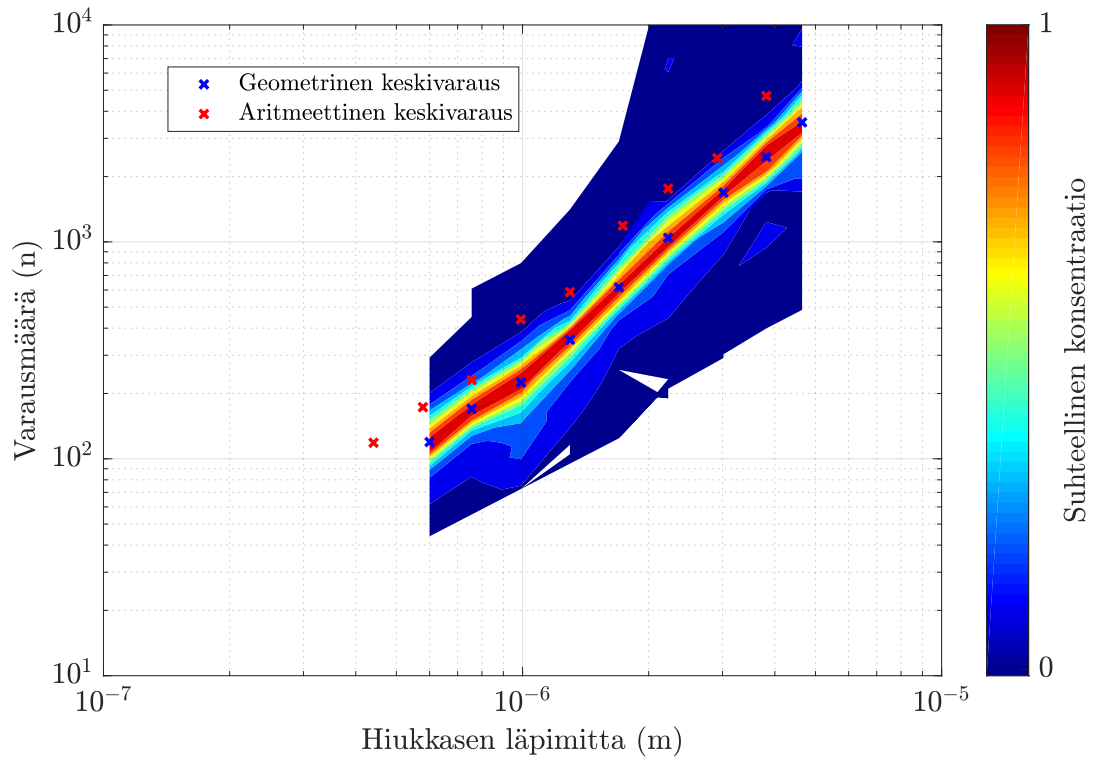
Tuloksista havaitaan, että sähkökenttä on simulaation mukaan mitätön ennen varautumisaluetta, mutta varautumisalueella kokoluokassa 100 kV/m oletuksella, että

koronapurkauksen pituus on noin 3 millimetriä. Koronapurkauksessa itsessään hiukkanen ei saavuta merkittävää nettovarausta, sillä se sisältää molempien polariteettien ioneja.



**Kuva 6.1** Simuloitu sähkökentän voimakkuus varaajan sisällä. Kuvassa (a) on varaajan sisemmän putken lähiympäristö ja värikartta sähkökentän voimakkuudesta. Etäisyydet ylemmässä kuvassa noudattavat likimäärin alemman kuvan (b) asteikkoa. Alemmassa kuvassa on simulointitulokset sähkökentän voimakkuudesta varaajan keskiakselilla. Punainen kuvaaja on simulointi ilman koronakärkeä ja sininen koronakärjen kanssa.

Kokeellisessa varaajan karakteroinnissa mitattiin varaajan hiukkasille tuottaman sähkövarauksen suuruutta sekä aritmeettisena keskiarvona että varausjakaumamittauksena. Jälkimmäisestä laskettiin myös geometrinen keskiarvo, jota käytettiin seuraavan alaluvun varauslukusovitteissa. Geometrinen keskiarvo kuvastaa paremmin keskivarausta, sillä varausjakauma on likimain lognormaali varausluvun suhteen (A. Järvinen et al. 2017). Tällöin aritmeettinen keskiarvo on yliarvio todennäköisimmästä varausluvusta, joka varaajalla saavutetaan. Kuvaan 6.2 on havainnollistettu mitaustulokset graafisesti hiukkasen läpimitan funktiona ja taulukkoon 6.1 on koottu muutama mittapiste koskien keskivarauksia 8:lla eri hiukkaskoolla.



**Kuva 6.2** Hiukkasvaraajan kokeellisen karakterisoinnin tulokset. Geometrinen keskivarausta on merkitty sinisillä rasteilla, aritmeettista vastaavasti punaisilla. Varausjakauman (logaritmisesti varausluvun suhteen normeerattu) suhteellinen konsentraatio on kuvattu värikarttana hiukkasen läpimitan ja varausmäärän funktiona. Aritmeettinen keskiarvo yliarvioi hiukkasen todennäköistä varausmäärää, sillä aerosolivaraaja tuottaa likimain lognormaalin varausjakauman (A. Järvinen et al. 2017).

**Taulukko 6.1** Mitattuja varaajan tuottamia keskivarauskiluja läpimitan funktiona.

Hiukkasen läpimita ( $\mu\text{m}$ )	Geom. keskivaraus (n)	Aritm. keskivaraus (n)
0,60	119	177
0,75	168	222
1,00	227	430
1,30	355	563
1,70	618	1080
2,25	1060	1660
3,00	1670	2350
3,80	2440	4140

Aritmeettisen keskivarauksen mittauksessa otettiin huomioon kondensaatiohiukkaslaskurin detektiotehokkuuden heikkeneminen suurille hiukkaskoille. Lisäksi kyseisessä mittauksessa varausluvun keskimääräinen keskihajonta oli 3.2 prosenttia ja maksimihajonta 6.6 prosenttia.

## Varauslukusovitteet

Varaajan tuottaman varausluvun geometrisen keskiarvon ja luvussa 4.1 esiteltyjen varausmekanismien avulla yhdistettiin varaajasta numeerisesti, kokeellisesti ja teoreettisesti saavutettavat parametrit toisiinsa. Varautumisteoriassa oleellisia suureita ovat yhtälöiden 4.3 ja 4.4 mukaisesti varausalueen ionikonsentraatio, hiukkasen viipymäaika varausalueella ja varausalueen sähkökentän suuruus. Sähkökentän suuruutta varausalueella arvoitiin numeerisella simulaatiolla, jolloin kertaluokaksi saatiin  $10^5 - 10^6$  V/m (kuva 6.1). Ionikonsentraatiota ja viipymäaikaa voidaan arvioida varaajan geometrisia mittoja, varaajan sähkövirtaa sekä varaajan tilavuusvirtaa hyödyntämällä. Varaajan ulomman putken sisähalkaisija on 13 mm, mittauksissa koronakärjen sähkövirta  $I$  oli n.  $20 \mu\text{A}$  ja tilavuusvirta  $Q$  2 lpm. Sähkövirran ja tilavuusvirran määritelmien avulla voidaan ionikonsentraatiota tilavuudessa arvioida

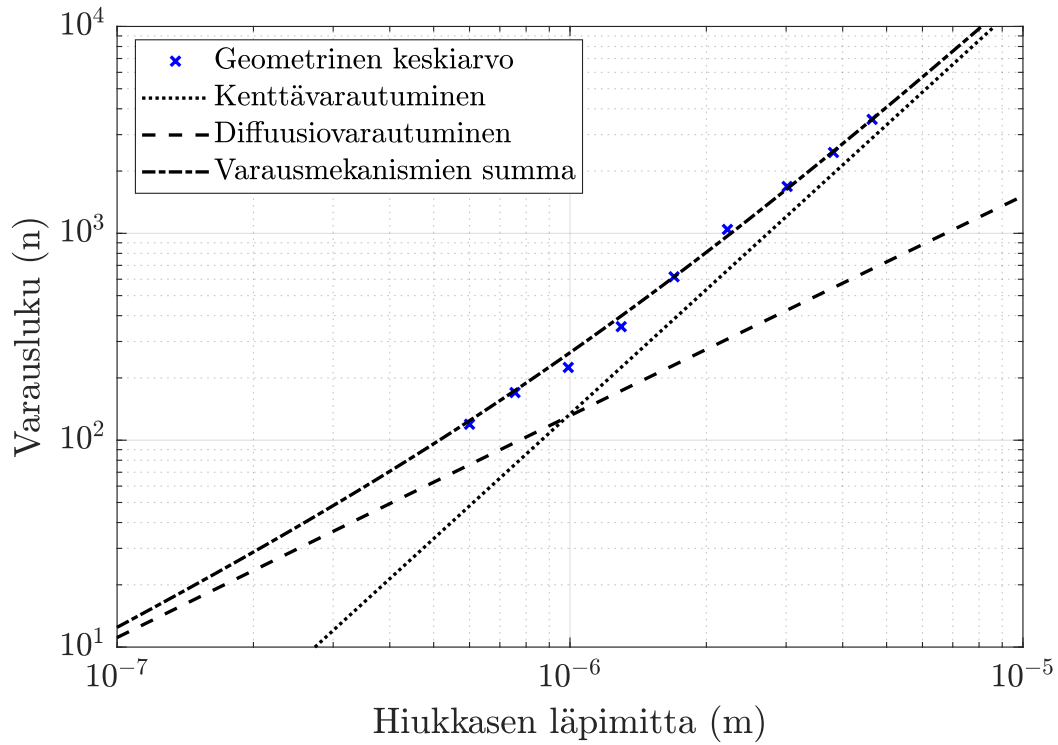
$$N = \frac{n}{Q} = \frac{I}{Qe}, \quad (6.1)$$

mikäli oletetaan häviöt pieneksi varaustilavuudessa sekä kaasumolekyylien ionisointumisaste vain yhden elektronin suuruiseksi. Hiukkasen viipymäaikaa varaustilavuudessa voidaan arvioida vastaavasti putken halkaisijan  $D$  avulla:

$$t = \frac{x A}{Q} = \frac{x \pi D^2}{4Q}, \quad (6.2)$$

jossa  $x$  on varausalueen oletettu pituus putken symmetria-akselia pitkin (tässä 1 cm). Yhdistämällä  $N$  ja  $t$  tuloksi, voidaan laskea

$$Nt = \frac{Ix\pi D^2}{4Q^2e} \approx 1,5 \cdot 10^{17} \frac{\text{s}}{\text{m}^3}. \quad (6.3)$$



**Kuva 6.3** Sovitteet hiukkasvaraajan varausluvun geometriseen keskiarvoon. Kun ionikonsentraation ja viipymäajan tuloksi on arvioitu  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ s/m}^3$ , varausalueen sähkökentän suuruudeksi saadaan pienimmän neliösumman menetelmällä  $n \cdot 7,8 \cdot 10^5 \text{ V/m}$

Fysikaalisista varautumisolosuhteista määritettyä tuloa  $Nt$  käytettiin varauksen teoreettisen soviteen muodostamiseen mittatuloksiin. Sovite toteutettiin geometrisen keskiarvon mittapisteisiin siten, että kokonaisvaraus muodostuu diffuusiovarautumisen ja kenttävarautumisen summasta. Sähkökentän suuruus laskettiin pienimmän neliösumman menetelmällä sovitteesta, jolloin päädyttiin arvoon  $E \approx 7,8 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ , joka täsmää hyvin varausalueen sähkökenttäsimulaation kanssa. Sovitteen keskimääräinen absoluuttivirhe mittapisteisiin nähden on noin 31 ja keskineliövirheen neliöjuuri (eng. *root mean squared error, RMSE*) noin 37 varauslukua.

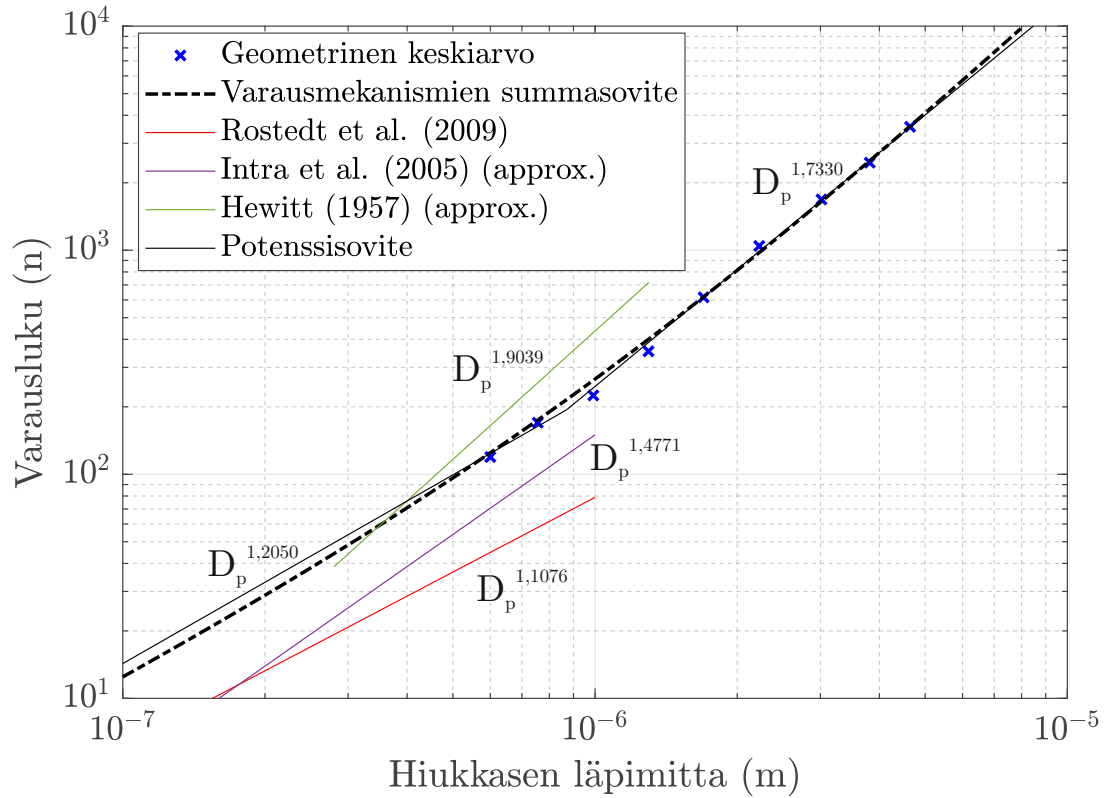
Geometriseen keskiarvoon sovitettiin lisäksi paloittain määritelty potenssifunktio:

$$n(D_p) = \begin{cases} 229,28 D_p^{1,2050}, & D_p \leq 0,87 \mu\text{m} \\ 246,73 D_p^{1,7330}, & 0,87 \mu\text{m} \leq D_p, \end{cases} \quad (6.4)$$

jossa  $n$  on varausluku ja  $D_p$  hiukkasen läpimitta mikrometreinä. Näillä arvoilla potenssisovitteen ja mittapisteiden välinen absoluuttinen keskivirhe on  $n \cdot 26$  ja kes-



kineliövirheen neliöjuuri n. 35 varauslukua. Kuvassa 6.4 on vertailu molempien sovitteiden sekä mittapisteiden kesken, mukaan lukien vertailu kolmen muun varaajakonseptin aritmeettiseen keskiarvoon (Rostedt et al. 2009; Intra ja Tippayawong 2005; Hewitt 1957).



**Kuva 6.4** Vertailu uuden varaajan sovitteiden sekä kirjallisuudesta löytyvien muiden varaajakonseptien välillä. Kuvaajiin on merkitty myös hiukkaskoon eksponentti sekä uudelle potenssisovitteelle että kirjallisuusarvojen varaustehokkuuksille. Kirjallisuusarvojen varaustehokkuuskuvaajat ovat aritmeettiselle keskiarvolle.

Kuvaan 6.4 on merkitty myös hiukkaskoon eksponentti sekä kirjallisuusarvoille että uuden varaajan potenssisovitteelle. Tutkimus yli mikrometrin kokoisten hiukkasten varautumisen parissa on keskittynyt lähinnä sähkösuodattimien suodatustehokkuuksiin, joten kirjallisuusviitteiden varaustehokkuuskuvaajat loppuvat jo noin mikrometrin kohdalla.

## 6.2 Tasapainokammio

Tasapainokammion suorituskykyä arvioitiin kahdella mittarilla, joista ensimmäinen oli hiukkasen tasapainon stabiilisuus ja toinen tasapainoaseman saavuttamisnopeus.

Matemaattista analyysia käsiteltiin teorian osalta luvussa 4.3. Analyysin pohjalta laskettiin yhtälön 4.9 mukaisia stabiilisuusparametreja ja suoritettiin simulaatioita hiukkasen lentoradasta hiukkasen kokoa ja varaustilaa varioimalla varaajan karakterisoinnin tuloksia hyödyntäen. Numeeristen menetelmien lisäksi kokeellisesti mitattiin ajautumisaikoja sekä sähkökentän minimiamplitudeja tasapainoaseman saavuttamiseksi.

## Stabiilisuus

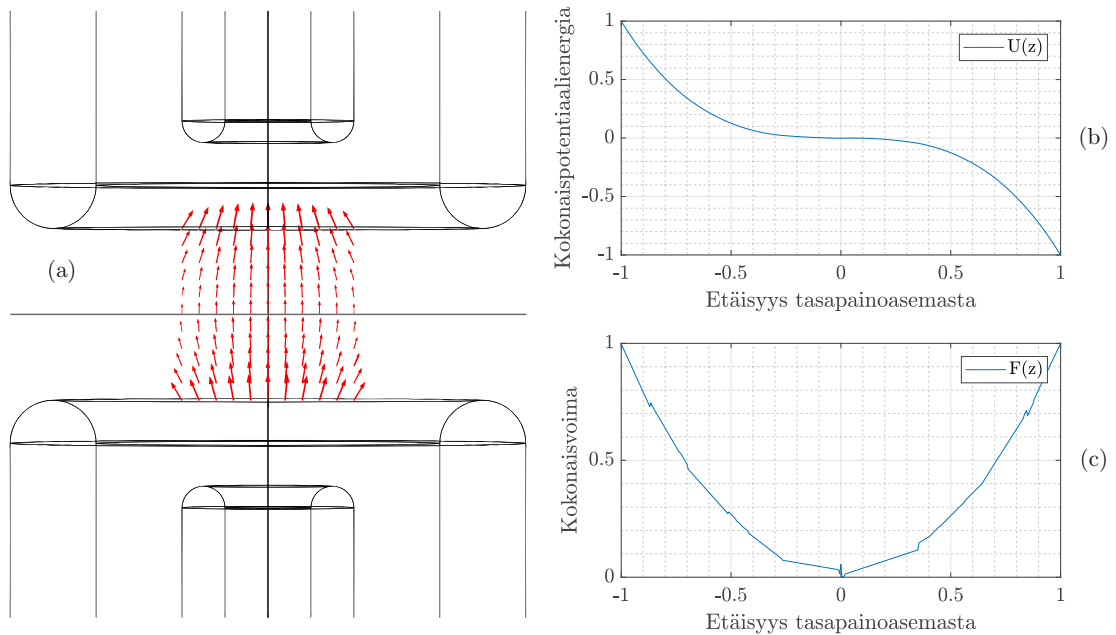
Stabiilisuusparametrit  $\delta$  ja  $\beta$  on laskettu yhdeksällä eri hiukkaskoolla siten, että hiukkasille on oletettu geometrinen keskivarauksen potenssisovitteen 6.4 mukainen varaus. Hiukkaskoot on valikoitu läheltä hiukkasvaraajan karakterisoinnin mittapisteitä, pienimmän ollessa  $0,60 \mu\text{m}$  ja suurimman  $4,65 \mu\text{m}$ . Laskennassa on käytetty vaihtojännitteen taajuutta  $f = 100 \text{ Hz}$ , tiheyttä  $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$  ja seuraavassa alaluvussa määritettyä sähkökentän suunnattua derivaattaa  $\xi = 65,31 \cdot 10^6 \text{ V/m}^2$ .

**Taulukko 6.2** Yhtälön 4.9 mukaiset stabiilisuusparametrit yhdeksällä hiukkaskoolla, kun hiukkasen varaus noudattaa luvussa 6.1 esiteltyä geometrinen varauskeskiarvoa, kammion sähkökenttä yhtälön 6.5 mukaista lineaariapproksimaatiota ja käytetty vaihtojännitteen taajuus on  $100 \text{ Hz}$ . Kuten taulukosta havaitaan, ilmanvastusparametri  $\delta$  on jokaisella hiukkaskoko/varaus -yhdistelmällä huomattavasti sähkökenttäparametria suurempi, mikä johtaa stabiilisuuteen hiukkasen lentoradassa.

Hiukkasen läpimitta ( $\mu\text{m}$ )	Ilmanvastusparametri $\delta$	Sähkökenttäparametri $\beta$
0,60	2520	60,1
0,75	1690	43,8
1,00	1000	25,0
1,30	610	17,8
1,70	367	13,9
2,25	214	10,2
3,00	123	6,81
3,80	77,2	4,90
4,65	52,0	3,90

Taulukkoon 6.2 lasketuissa stabiilisuusparametreissa ilmanvastusparametri  $\delta$  on huomattavan suuri verrattuna sähkökenttäparametriin  $\beta$ , mikä johtaa stabiilisuuteen vaihtojännitekentän suhteen, mutta toisaalta varsin hitaaseen ajautumiseen kohti tasapainopistettä. Myös sekä simulaatioista että kokeellisista mittauksista kävi ilmi nopeasti, että saavutetuilla jännite/varausluku -yhdistelmillä hiukkasen lentorata on stabiili, mutta tasapainoasemaan ajautuminen ilman DC-komponentilla ohjaamista kestää pitkään.

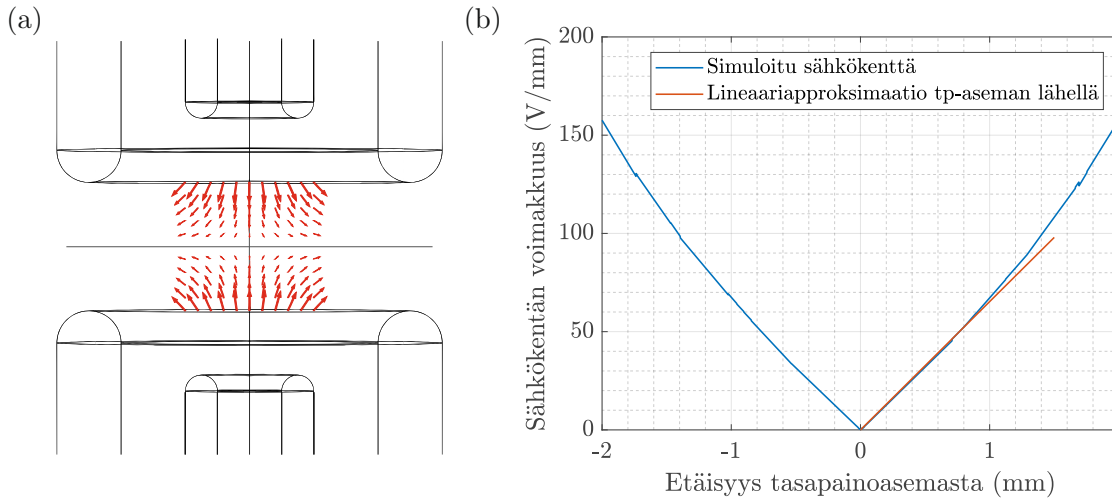
Vaikka hiukkasen ideaalinen lentorata onkin stabiili vaihtojännitteen suhteen kaikilla mitatuilla varausluvuilla, tasapainon onnistuminen heikkenee nopeasti hiukkaskoon pientyessä alle mikrometrin. Heikentyminen on seurausta useasta asiasta: Hiukkasen varausluku pienenee luvun 6.1 tulosten mukaisesti mikrometrin kokoluokassa oleellisesti nopeammin kuin liikkeessä olevaan hiukkaseen vaikuttavat vastusvoimat. Lisäksi elektrodien painovoiman kumoavan tasajännitekomponentin aiheuttama sähkökenttä ajaa hiukkasta tasapainoaseman lähetyvillä poispäin tasapainopisteestä, sillä hiukkasen sijainti on kuvan 6.5 mukaisesti tasajännitekomponentin suhteen labiili. Koska pienemmällä hiukkasella on pienempi sähkövaraus, se tarvitsee suuremman – labiilisuutta aiheuttavan – tasajännitekomponentin kumoamaan painovoiman ja vuorovaikuttaa toisaalta heikommin vaihtojännitteen sähkökentän kanssa. Kokeellisesti saavutettiin noin 800 nanometrin raja-arvo hiukkasen koolle, jota pienempiä hiukkasia ei kyetty ajamaan riittävän lähelle tasapainoasemaa edes tasajännitekomponentilla aktiivisesti ohjaamalla. Tämä tarkoittaa sitä, että differentiaaliyhtälössä 4.8 tehty oletamus sähkökentän tasajännitekomponentin ja painovoiman toistensa kumoamisesta on riittävän pienillä varausluvuilla liian karkea approksimaatio.



**Kuva 6.5** Elektrodien tasajännitteen aiheuttaman sähkökentän muoto (a) ja kokonaispotentiaalienergian (b) sekä kokonaisvoiman (c) normeeratut kuvaajat keskiakselilla paikan funktiona. Kuten kuvaajista havaitaan, tasajännitteen aiheuttaman sähköinen voima ei kumoaa gravitaatiovoimaa homogeenisesti koko matkalta, vaan tasajännitteellä saavutettava tasapainotilanne on labiili. Tämä rajoittaa leijutuksen onnistumista pienillä varausluvuilla.

## Ajautumisnopeus

Ajautumisnopeuden parametrisointia varten yhdistettiin Comsol-ohjelmistolla suoritettua sähkökenttäsimulaatioita sekä Matlabilla suoritettua numeerista lentoratasimulaatioita differentiaaliyhtälöä 4.8 käyttäen. Siinä missä edellisessä kappaleessa simuloitiin tasajännitekomponentin sähkökenttää, tässä alaluvussa keskitytään vaihtojännitteen aiheuttamaan sähkökenttään oletuksella, että tasajännitteen aiheuttama kenttä ja gravitaatio kumoavat toisensa. Kuvassa 6.6 on esitetty sähkökentän muoto ja sen voimakkuus symmetria-akselia pitkin, kun molemmat elektrodit on asetettu yhden kilovoltin jännitteeseen. Kuvista havaitaan, että symmetria-akselilla sähkökentän muut kuin akselin suuntainen komponentti kumoutuvat ja akselin suuntainen komponentti on tasapainoaseman läheisyydessä lähes lineaarinen.



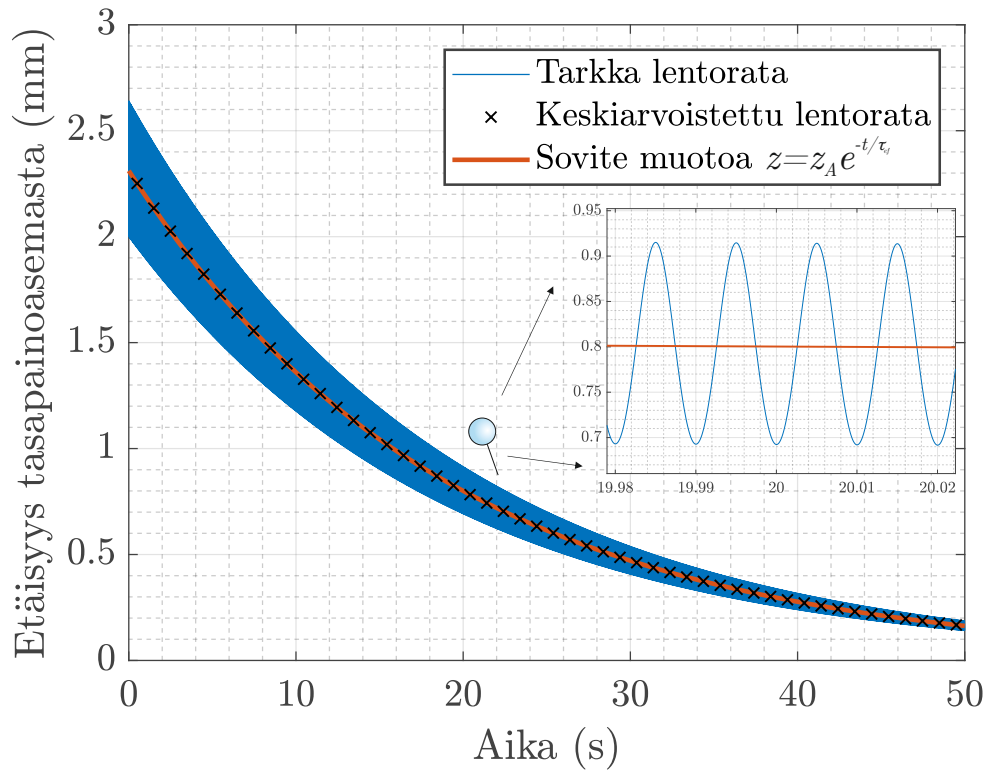
**Kuva 6.6** Tulokset Comsol-simuloidusta tasapainokammion sähkökentästä sekä muodon (a) että voimakkuuden (b) suhteen, kun elektrodit on asetettu yhden kilovoltin jännitteeseen. Voimakkuuden kuvaajassa on piirrettynä myös lineaariapproksimaatio tasapainoaseman lähellä.

Sähkökenttää tasapainoaseman läheisyydessä approksimoitiin lineaarisesti kuvan 6.6 mukaisesti, jolloin sen voimakkuuden yhtälöksi saatiin

$$|\mathbf{E}| = 65,31 \frac{\text{V}}{\text{mm}^2} |z|, \quad (6.5)$$

jossa  $z$  on etäisyys tasapainoasemasta millimetreinä. Tästä voidaan helposti nähdä yhtälössä 4.8 esitellyn sähkökentän symmetria-akselia pitkin suunnatun derivaatan  $\xi$  arvo, joka on käytännössä lineaariapproksimaation kulmakerroin.

Lineaariapproksimaatiota hyödyntäen voitiin ratkaista luvussa 4.3 esitellystä differentiaaliyhtälöstä 4.8 numeerisesti erikokoisten hiukkasten lentoratoja ajan funktiona käyttäen hyväksi edellisessä alaluvussa 6.1 mitattuja varauslukuja. Koska sähkökentän voimakkuuden havaittiin lisäksi olevan suoraan verrannollinen elektrodien jännitteeseen, simulaatioissa voitiin varioida mittaussparametreja satunnaisesti sähkökentän muoto säilyttäen.



**Kuva 6.7** Yksittäisen lentoratasimulaation tarkka lentorata sekä keskiarvoistus ajan suhteen. Keskiarvoistettuun lentorataan sovitettu eksponenttifunktio ennustaa pisteet erinomaisesti.

Kuvassa 6.7 on eriteltynä yhden lentoratasimulaation tulos. Simulaatioissa hiukkasen sijainti on ensin ratkaistu tarkasti differentiaaliyhtälöstä, jonka jälkeen se on keskiarvoistettu ajan suhteen. Keskiarvoistuksessa vaihtojännitteestä johtuva oskillaatio jää pois ja hiukkasen rata muistuttaa laskevaa eksponenttifunktion kuvaajaa, joka on muotoa

$$z(t) = z_A e^{-t/\tau_{ef}}. \quad (6.6)$$

Kyseisen mallinen hiukkasen lentorata havaitaan kaikissa stabiilin alueen simulaatioissa alkuparametreista riippumatta. Funktion 6.6 kertoimista  $z_A$  on hiukkasen

alkuperäinen sijainti ja  $\tau_{ef}$  efektiivinen relaksaatioaika, joka kuvastaa tasapainoasemaan ajautumiseen kuluva aikaa.

Yhtälöstä pyrittiin ratkaisemaan relaksaatioajan  $\tau_{ef}$  lauseke differentiaaliyhtälössä 4.8 olevien muuttujien suhteen, sillä se on oleellinen mittari tasapainokammion tehokkuudelle. Yhtälön muuttujia varioimalla yksi kerrallaan lentoratasimulaatioiden avulla päädyttiin lausekkeeseen

$$\tau_{ef} = \frac{324\pi^2\eta^3}{\rho\xi^2q^2C_c^3}, \quad (6.7)$$

jonka kertoimet ovat vastaavat kuin yhtälössä 4.8, eli  $\rho$  on hiukkasen tiheys,  $\xi$  sähkökentän voimakkuuden suunnattu derivaatta,  $q$  hiukkasen varaus Coulombeina,  $C_c$  Cunninghamin liukukorjauskerroin ja  $\eta$  kaasun viskositeetti. Mikäli tunnistetaan yhtälöstä 6.7 hiukkasen massa, sähköinen liikkuvuus (Hinds 1999)

$$Z = \frac{qC_c}{3\pi\eta D_p} \quad (6.8)$$

ja mekaaninen liikkuvuus (Hinds 1999)

$$B = \frac{C_c}{3\pi\eta D_p}, \quad (6.9)$$

voidaan  $\tau_{ef}$  sieventää muotoon

$$\tau_{ef} = \frac{2}{mBZ^2\xi^2}. \quad (6.10)$$

Mikäli tarkastellaan fundamentaaleista suureista koostuvaa yhtälöä 6.7 ja differentiaaliyhtälöä 4.8, havaitaan, että yhtälön 4.8 vastusvoimatermissä olevat kertoimet vaikuttavat relaksaatioaikaan kuutiollisesti ja sähköisen voiman termissä olevat kääntäen neliöllisesti. Koska massa on molemmissa termeissä nimittäjässä, hiukkasen halkaisijan eksplisiittinen vaikutus kumoutuu termien eri eksponenttien vuoksi, joskin se vaikuttaa edelleen Cunninghamin liukukorjauskertoimen kautta. Hiukkasen tiheys jää kuitenkin em. syystä vaikuttamaan relaksaatioaikaan kääntäen verrannollisesti.

Fysikaalisesti sähkökentän ja varauksen relaksaatioaikaa pienentävä – eli ajautumisnopeutta kasvattava – vaikutus on selvä, sillä sähköinen voima 4.1 aiheuttaa hiuk-

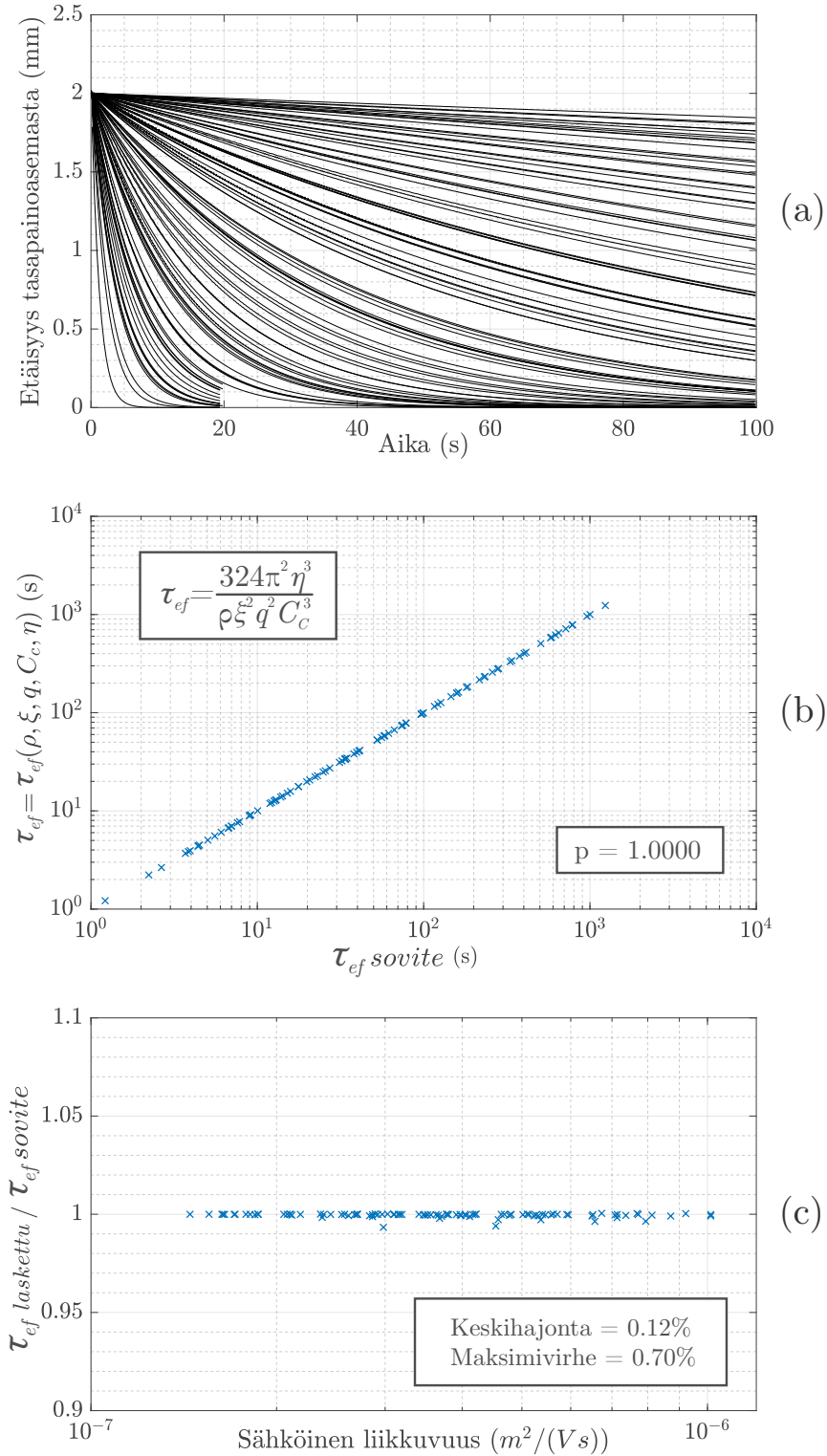
kasen hakeutumisen tasapainoasemaan. Vastusvoiman vaikutus on kuitenkin vielä suurempi, mikä on hieman yllättäväkin tulos. Vastusvoiman merkittävyyden avulla voidaan kuitenkin selittää hiukkasen tiheyden vaikutus relaksaatioaikaan: toisaalta tiheyden kasvaessa hiukkasen massa pienentää sähköisen voiman aiheuttamaa kiihtyvyyttä, mutta koska vastusvoiman voittaminen on relaksaatioajan kannalta merkittävämpää, inertian kasvaessa relaksaatioaika pienenee.

Yhtälön 6.7 muotoisen relaksaatioajan toimivuus varmennettiin sadalla lentoratasimulaatiolla, joissa differentiaaliyhtälön 4.8 kertoimia varioitiin satunnaisesti toisistaan riippumatta taulukon 6.3 mukaisilla arvoilla. Tämän jälkeen keskiarvoistetuille lentoradoille laskettiin  $\tau_{ef}$ :n arvo sekä sovितteen avulla että laskennallisesti yhtälöstä 6.7 kyseisen simulaation alkuarvoja käyttäen. Keskiarvoistetut lentoratakuvaajat ovat kuvassa 6.8 (a) ja tarkkuusanalyysi saman kuvan kohdissa (b) ja (c). Kohdassa (b) on kuvattu laskennallinen  $\tau_{ef}$ :n arvo sovितteen arvon funktiona, jolloin parametrien pearsonin korrelaatiokertoimeksi  $p$  saadaan neljän desimaalin tarkkuudella 1. Kohdassa (c) on laskennallisten ja sovitetettujen relaksaatioaikojen suhde hiukkasen sähköisen liikkuvuuden funktiona. Keskihajonta suhteelle on 0,12 % ja maksimivirhe 0,70 %. Tarkkuusanalyysin perusteella ajalle  $\tau_{ef}$  määritetty lauseke 6.7 täsmää siis erinomaisesti sovitteiden avulla lasketun vastaavan parametrin kanssa.

**Taulukko 6.3** *Lentoratasimulaatioissa käytetyt muuttujien vaihteluvälit. Näillä parametreilla simulaatiot pysyivät reilusti Stokesin alueella, sillä maksimi Reynoldsin luku simulaatioissa oli n. 0,1. Varausluku  $n$  on satunnaistettu yhtälön 6.4 mukaisesti muistuttamaan leveää lognormaalia varausjakaumaa.*

Suure	Vaihteluväli
Hiukkasen läpimitta $D_p$	[0,75; 3] $\mu\text{m}$
Varausluku $n$	[0,5; 2] $\cdot n(D_p)$
Sähkökentän derivaatta $\xi$	[100; 200] V/mm <sup>2</sup>
Tiheys $\rho$	[500; 2500] kg/m <sup>3</sup>
Viskositeetti $\eta$	[0,75; 1] $\cdot \eta_0$

Taulukossa 6.3 varausluku  $n$  noudattaa yhtälöstä 6.4 laskettua varauslukua satunnaiskertoinen vaihteluvälillä 0,5 - 2. Viskositeetin vaihteluväli on ilmoitettu suhteessa standardiolosuhteisen ilman viskositeettiin. Kun simulaatiot toteutettiin hiukkasvaraaajan varaustehokkuuden kertaluokassa, hiukkasten liiketila pysyi Stokesin alueella oskillaatioiden aikana. Tämä on edellytys analyysin toimimiselle, sillä Stokesin alueelta poistuttaessa vastusvoima ei ole enää yhtälön 4.8 mukainen. Maksimi Reynoldsin luku simulaatioissa oli n. 0,1.

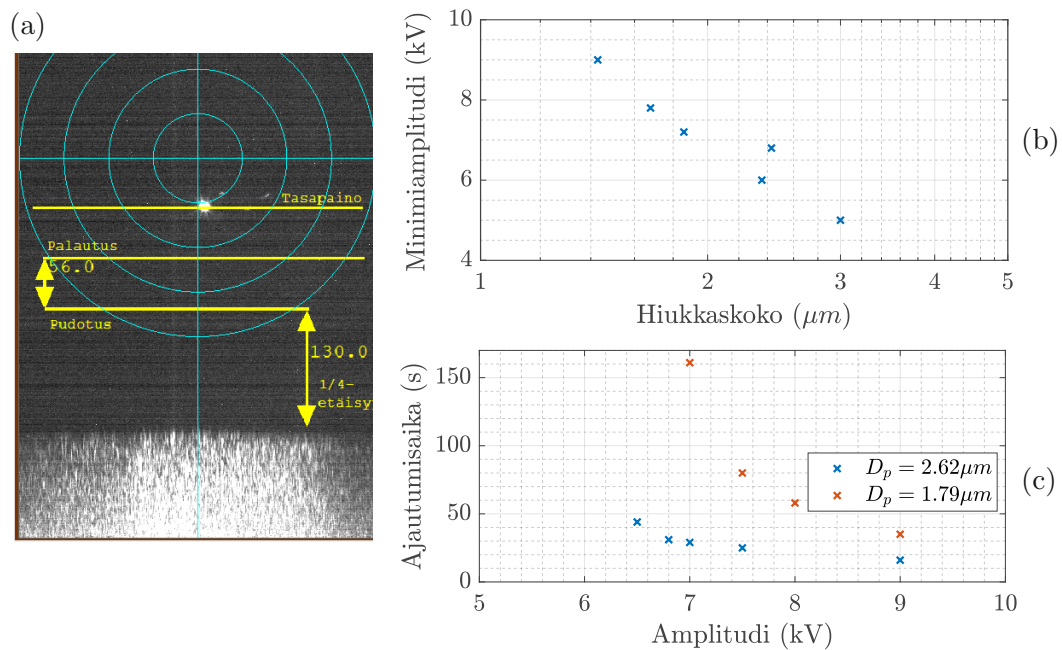


**Kuva 6.8** Kuvasarja yhtälön 6.7 numeerisesta tarkkuusanalyysistä. Analyysissä suoritettiin sata lentoratasimulaatiota satunnaisilla, mutta realistisilla muuttujilla differentiaaliyhtälöä 4.8 hyödyntäen. Kohdassa (a) on keskiarvoistetut lentoradat simulaatioista ja alemmissa kuvissa (b) ja (c) kuvataan yhtäläisyyttä laskennallisen ja sovitetun relaksaatioajan kanssa. Kuvassa (b) on piirretty parametrit toistensa funktiona ja alimmassa kuvassa (c) on piirretty niiden osamäärä hiukkasen sähköisen liikkuvuuden funktiona.



## Kokeelliset mittaukset

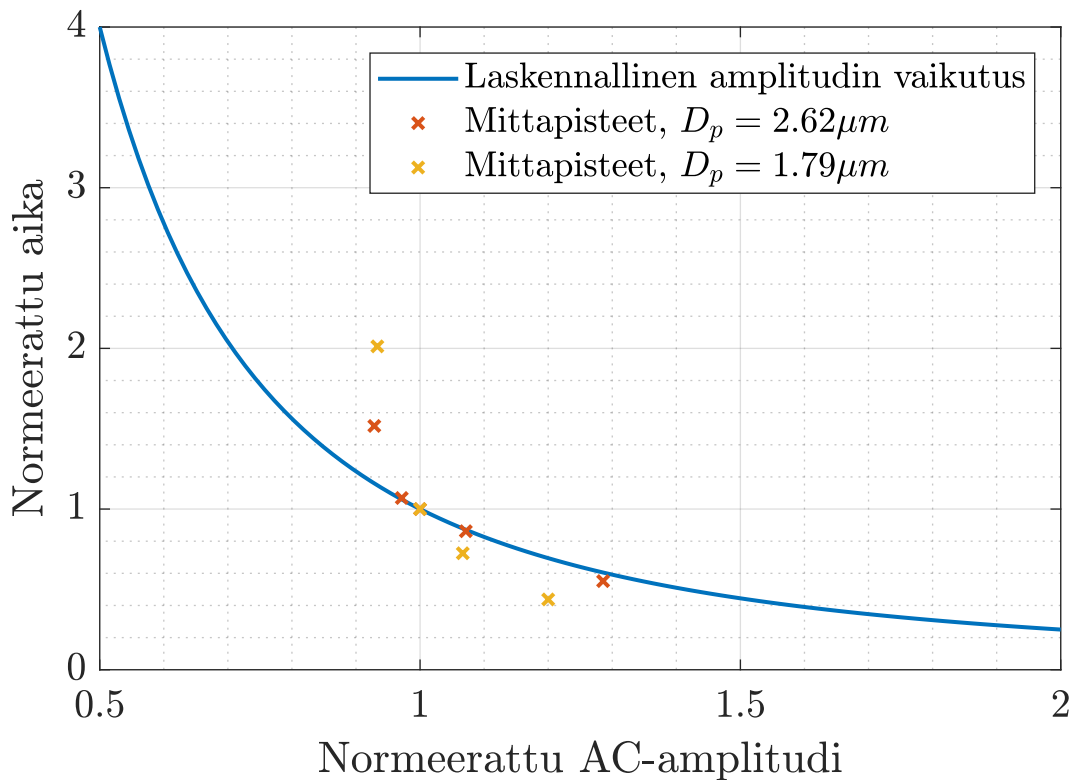
Kammion suorituskykyä arvioitiin myös kokeellisesti. Koska hiukkasen täsmällistä lentorataa on liian työlästä monitoroida ajan funktiona, mittauksessa arvioitiin kokonaisaikaa, joka kuluu sen ajautumiseen noin millimetrin poikkeamasta puoleen millimetriin. Aikaa arvioitiin kahdella hiukkaskoolla amplitudin funktiona taajuu-  
della 20 Hz. Mittaus toteutettiin käytännössä siten, että ensin määritettiin tasajännitekomponentti, jolla hiukkanen pysyy stabiilissa tasapainoasemassa, jonka jälkeen se siirrettiin tasajännitettä muuttamalla noin millimetrin etäisyydelle tasapainoasemasta. Tämän jälkeen tasajännite asetettiin takaisin tasapainoarvoon ja annettiin hiukkasen ajautua AC-komponentin vaikutuksesta kohti tasapainoasemaa. Ajautumisa-  
jan määrittämisen lisäksi mitattiin hiukkaskoon funktiona minimiamplitudi, jolla hiukkanen ajautuu tasapainoasemaan. Allaolevassa kuvassa on näkymä kam-  
mioon CMOS-kameralta sekä mittauksista ajautumisaika- ja minimiamplitudi-  
mittauksista.



**Kuva 6.9** Tasapainokammion kokeellisen mittauksen mittausjärjestely (a) sekä tuloksia (b),(c). Mittauksissa hiukkanen poikkeutettiin tasapainoasemastaan elektrodien tasajännitekomponenttia muuttamalla, jonka jälkeen tasajännitekomponentti asetettiin takaisin arvoon, jolla hiukkanen pysyi tasapainoasemassa. Hiukkasen palautumisesta tasapainoasemaan mitattiin vaihtojännitteen minimiamplitudi hiukkaskoon funktiona (kuva (b)), sekä ajautumisaikoja puoliväliin tasapainoasemaan nähden amplitudin funktiona (kuva(c))

Minimiamplitudimittauksessa (kuva 6.11 (b)) korostuu tämän luvun stabiilisuustarkastelussa käsitelty tasajännitteen vaikutus tasapainoaseman saavuttamiseen: Hiukkaskoon pienentyessä varaustila jää entistä pienemmäksi johtaen heikompaan vuorovaikutukseen vaihtojännitteen kanssa. Täten tasajännitteen epäideaalisuus estää tasapainon saavuttamisen ilman riittävän suurta vaihtojänniteamplitudia.

Kuvassa 6.10 on normeerattu vertailu laskennallisesta ja kokeellisesta ajasta, joka hiukkaselta kuluu siirtyä lähtöasemastaan  $z_A$  etäisyydelle  $0,5z_A$  vaihtojänniteamplitudin funktiona. Vaihtojänniteamplitudi edustaa normeerattuna käytännössä vaihtosähkökentän suunnattua derivaattaa  $\xi$ , sillä se on suoraan verrannollinen elektrodien vaihtojännitteeseen. Yksiköt on normeerattu siten, että numero 1 edustaa alkuperäistä arvoa niin ajan kuin amplitutinkin suhteen ja muut numerot ovat kertoimia suhteessa alkuperäiseen arvoon.



**Kuva 6.10** Vertailu vaihtojänniteamplitudin vaikutuksesta ajautumisaikaan laskennallisten ja mitattujen tulosten välillä. Yksiköt on normeerattu keskenään vertailukelpoiseksi siten, että akselilla näkyvä numero ilmoittaa kertoimen suhteessa alkuperäiseen arvoon.

Absoluuttiset ajautumisajat tasapainoasemaan jäivät simulaatioissa pidemmiksi kuin käytännön mittauksissa, johtuen mahdollisesti tasajännitekomponentin puutteesta differentiaaliyhtälössä 4.8. Tasajännite oletettiin ajautumisaikamittauksissa kumoavan tasapainoarvolla gravitaation koko matkalta, mutta todellisuudessa sen suuruus kasvaa elektrodeja lähestyttäessä. Myös normeeratussa vertailussa kokeelliset tulokset vaikuttaisivat reagoivan amplitudin muutokseen hieman voimakkaammin, kuin numeeriset. Mittauksilla ja numeerisesti simuloimalla kyettiin kuitenkin osoittamaan, että tasapainokammion jatkokehityksen kannalta hiukkasen varaustilan ja/tai sähkökentän kasvattaminen johtaa tehokkaampaan ja nopeampaan tasapainotilan saavuttamiseen.

### 6.3 Optiset mittaukset

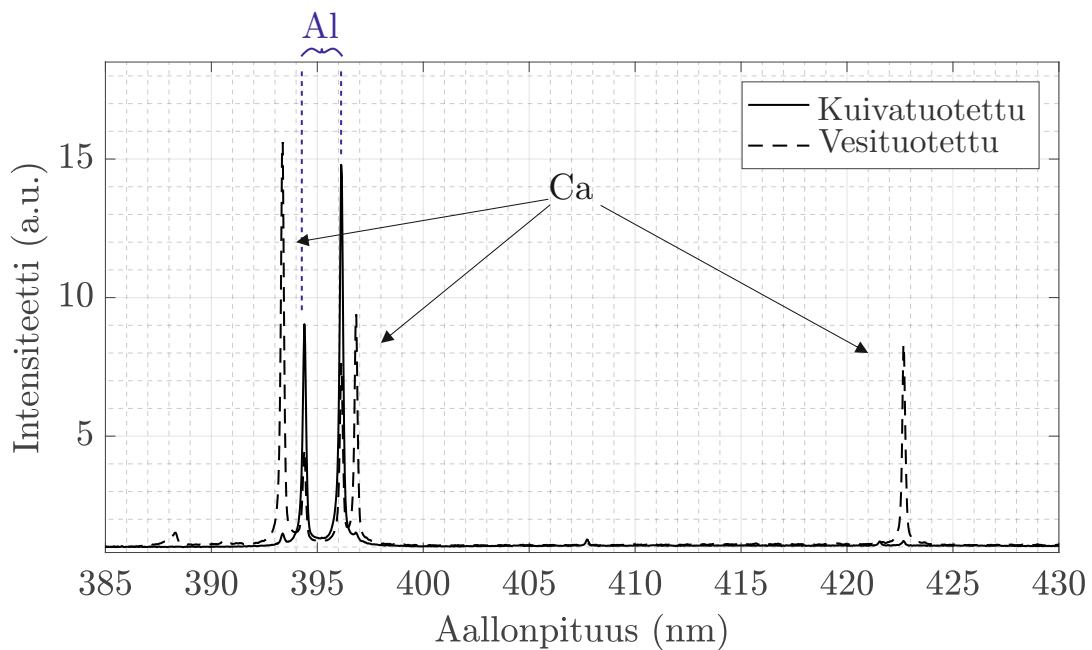
Menetelmällä analysoitiin mineraalihiukkasia kahdella tuottomenetelmällä: kuiva-tuottamalla aerosolia magneettisekoittimen avulla sekä vesiavusteisesti pirsrottamalla pietsosähköisesti ja mustesuihkutulostimen tulostinkärkeä hyödyntäen. Mineraalihiukkaset olivat kaoliinia, joka koostuu pääasiassa alumiinista, piistä, hapesta ja vedystä. Mittausten yksityiskohdat ja käytetty laitekokoanpano on koottu taulukkoon 6.4.

Laserin, spektrometrin ja detektorin mittaasetukset vakioitiin siten, että kaikki mittaukset suoritettiin samoilla fysikaalisilla parametreilla, jolloin mittausdata on keskenään vertailukelpoista. Spektrometrin keskiaallonpituus asetettiin 413 nanometrin kohdalle ja tuloaukon leveys 10  $\mu\text{m}$  suuruiseksi. Viive ennen emissiospekttrin keräystä vakioitiin yhteen mikrosekuntiin ja keräysajaksi asetettiin 10 mikrosekuntia. Laserpulssin energiaksi asetettiin 5 mJ.

Emissiospektrejä kerättiin noin kymmenen molempia tuottomenetelmiä kohden, yhteensä siis noin 20 kappaletta. Kuvassa 6.11 on esiteltynä keskiarvoistetut mittaus-tulokset edellämainituilla parametreilla. Keskimääräinen puoliarvonleveys (eng. *Full Width at Half Maximum, FWHM*) mittauksissa oli noin 0,17 nm, eli mittauksilla kyettiin helposti erottamaan kuvassa 3.1 esitelty alumiinin perustason hienorakenne.

**Taulukko 6.4** LIBS-mittauksessa käytetty mittalaitteisto ja mittaussparametrit kullekin laitteelle. Parametrit pidettiin vakiona kaikissa mittauksissa.

	Valmistaja ja malli	Yksikkö	Määrä
<b>Jännitegenerointi</b>	<i>National instruments: LabView, UBS-6363 DAQ-kortti</i>	Taajuus	100 Hz
<b>Jännitevahvistus</b>	<i>Trek: Model 2210</i>	AC-amplitudi	1 kV
<b>Spektrometri</b>	<i>Bruker Corp: 250is</i>	Keskiaallonpituus	413 nm
		Tuloaukon leveys	10 $\mu\text{m}$
<b>Laser</b>	<i>Ekspla Ltd: NT 342/1/UVE</i>	Pulssin energia	5 mJ
<b>Detektori</b>	<i>Andor Technology Plc.: DH340T-18U-E3</i>	Viive ennen emissionkeräystä	1 $\mu\text{s}$
		Emissiospektrin keräysaika	10 $\mu\text{s}$
<b>Linssit</b>	<i>Edmund optics Ltd.</i>	Halkaisija	25 mm



**Kuva 6.11** LIBS-mittauksen tulokset. Yhtenäinen viiva kuvaa kuivatutuotettua aerosolia ja katkoviiva vesituotettua. Aerosolit on tuotettu samasta jauhemaisesta näytteestä, mutta vesituottomenetelmä johtaa epäpuhtauksien konsentroitumiseen emissiospektrissä. Spektrin intensiteetti on muodostettu jakamalla mittaustulokset taustamittauksen tuloksilla.

Oleellinen havainto mittaustuloksissa on se, että samasta jauheesta eri menetelmällä tuotetut hiukkaset tuottavat erilaiset emissiospektrit. Tässä tapauksessa kalsiumin määrä on vesituotetulla näytteellä selvästi ylimitoitettu, johtuen todennäköisesti tuottovälineiden kontaminaatiosta. Tuotetut vesipisarot ovat noin 70 mikrometriä

(S. T. Järvinen ja Toivonen 2016), joten pisaran haihtuessa esimerkiksi mikrometrin kokoiseksi residuaalihiukkaseksi haihtumattomat epäpuhtaudet konsentroituvat jopa kertoimella  $70^3 \approx 350000$ . Täten pienetkin epäpuhtaudet päätyvät vesituotossa emissiospektriin yliedustettuina itse näytteeseen nähden. Mikäli mittausdatasta haluttaisiin saavuttaa lisäksi kvalitatiivista tietoa jonkin aineen absoluuttisesta konsentraatiosta hiukkasessa, laitteisto täytyisi ensin kalibroida tunnetulla referenssinäytteellä, johon mittaussignaalia voitaisiin verrata.

Mittauksilla kyettiin osoittamaan laitteiston toimintakyky suoraan ilmasta näytteistetyille pienhiukkasille. Laserin osumatarkkuus mittauksissa noin mikrometrin hiukkasille oli lähes 100 %, mutta mittaaminen oli manuaalista ja täten hidasta. Analysointiaika hiukasta kohden oli parhaimmillaan noin 1 hiukkanen/minuutti. Hiukasta täytyy monitoroida tietokoneen ruudulta CMOS-kameran lähettämästä kuvasta ja laukaista käsin, kun hiukkanen on tasapainoasemassa, mikä aiheuttaa toistaiseksi selkeän rajoitteen mittausmenetelmän autonomiselle toiminnalle.

## 7. YHTEENVETO

Diplomityössä esiteltiin uusi menetelmä, jolla voidaan analysoida reaaliaikaisesti pienhiukkasten alkuainekoostumusta suoraan ympäröivästä ilmasta. Aiemmin vastaavaan on kyetty aerosolimassaspektroskopian avulla, mutta nyt esitelty menetelmä sisältää potentiaalia kompaktimman ja kevyemmän mittalaitteiston rakentamiseksi, pääosin tyhjiön tarpeen puuttumisen vuoksi. Menetelmällä voidaan myös havaita tehokkaasti ja luotettavasti kaikki alkuaineet, sillä emissiospektroskopia on analyysimenetelmänä hyvin tunnettu ja sisältää laajat tietokannat alkuaineiden emissiospektreille. Laajan alkuaineskaalan sekä potentiaalisen kompaktiuden vuoksi laitteistoa voidaan tulevaisuudessa käyttää jäänukleaatiohiukkasten analysoimiseen joko suoraan pilvestä tai yhdistettynä ilmakehäsimulaatiokammioon.

Alustavissa mittaustuloksissa kyettiin analysoimaan hiukkasia jopa 100 % osumatarkkuudella, joskin mittauksen suorittaminen on hidasta ja manuaalista. Mittaustuloksilla kyettiin kuitenkin jo osoittamaan selkeä etu ilmasta näytteistämislle aiemman tutkimuksen (S. T. Järvinen et al. 2014; Saari et al. 2016) vesituotettuun aerosoliin nähden: kuivatuotossa kalsiumin emissiopiikit jäivät lähes kokonaan pois, siinä missä samasta hiukkaslähteestä vesituotetussa mittasarjassa ne olivat dominoivia.

Menetelmän analysointinopeus ja analysoitavan pienhiukkasen minimikoko ovat tällä hetkellä oleelliset rajoitteet mittauksen suorittamisessa. Analyysinopeus oli mittauksissa maksimissaan vain noin yksi hiukkanen minuutissa ja mittalaitteistolla kyettiin analysoimaan hiukkaset, joiden läpimitta oli yli 800 nanometriä. Jatkokehityksen kannalta oleellista onkin keskittyä em. rajoitteiden poistamiseen siten, että analysointinopeus saadaan riittävälle tasolle ja hiukkasista kyetään analysoimaan suurempi kokoskaala.

Analyysinopeutta voidaan kasvattaa lausekkeen 6.7 mukaan voimistamalla sähköistä vuorovaikutusta, eli kasvattamalla kammion sähkökenttää tai lisäämällä pienhiukkasten varausta. Kokeellisen osuuden aikana kehitettiin uusi aerosolivaraaja, joka on esitelty luvussa 5.1. Sähkökentän kasvattamisessa reunaehtona on ilman läpilyöntikestävyys, joten elektrodien jännitettä ei voida kasvattaa kuin noin kertoimella

kaksi verrattuna aiemmin käytettyyn yhteen kilovolttiin. Pienhiukkasen varaustilaa sen sijaan voidaan kasvattaa vielä monta kertaluokkaa ennen luvussa 4.1 esiteltyä Rayleighin rajaa, mutta se on teknisesti haastavaa, sillä varaustilan oleellinen lisäkasvattaminen vaatii pienhiukkasen koon kasvattamista varaustapahtuman ajaksi. Tämä on kuitenkin toteutettu aiemmin (Kalliokoski 2015), joten kasvatus-varaus-teknologian yhdistäminen pienhiukkasloukkuun olisi potentiaalinen jatkotutkimuskohde. Pienhiukkasen varauksen kasvattaminen vaikuttaa myös oleellisesti analysoitavissa olevaan hiukkasen minimikokoon, kuten luvun 6.2 stabiilisuustarkastelussa todettiin.

Mittausmenetelmän lisäksi työssä kehitettiin teoriaa sähködynaamisen tasapainokammion toiminnasta ja tehokkuudesta pienhiukkasille. Teoriaa hyödyntäen voidaan potentiaalisesti kehittää uusia sovelluksia esimerkiksi aerosolivirtauksen pienhiukkasten kohdistamiseen kvadrupolikentän avulla. Toisaalta teorian avulla voidaan kehittää diplomityössä esitellyn mittausmenetelmän automatisointia ja jatkokehitystä, sillä sen avulla voidaan tehokkaasti arvioida pienhiukkasloukussa olevan hiukkasen ajautumisaikaa tasapainoasemaan.

## LÄHTEET

- Andreae, MO ja A Gelencsér (2006). “Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6.10, s. 3131–3148.
- Ansmann, A, Matthias Tesche, P Seifert, D Althausen, R Engelmann, J Fruntke, U Wandinger, I Mattis ja D Müller (2009). “Evolution of the ice phase in tropical altocumulus: SAMUM lidar observations over Cape Verde”. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.D17.
- Arnold, S ja LM Folan (1987). “Spherical void electrodynamic levitator”. *Review of scientific instruments* 58.9, s. 1732–1735.
- Ataman, Selcuk ja DN Hanson (1969). “Measurement of Charged Drops”. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 8.4, s. 833–836.
- Atkinson, James D, Benjamin J Murray, Matthew T Woodhouse, Thomas F Whale, Kelly J Baustian, Kenneth S Carslaw, Steven Dobbie, Daniel O’sullivan ja Tamsin L Malkin (2013). “The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds”. *Nature* 498.7454, s. 355.
- Battan, Louis J (1966). “Silver-iodide seeding and rainfall from convective clouds”. *Journal of Applied Meteorology* 5.5, s. 669–683.
- Berg, TG Owe, Robert J Trainor Jr ja Urte Vaughan (1970). “Stable, unstable and metastable charged droplets”. *Journal of the Atmospheric Sciences* 27.8, s. 1173–1181.
- Boucher, O., D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S. K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens ja X. Y. Zhang (2013). “Clouds and aerosols”. Teoksessa: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Toim. T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Doschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex ja P. M. Midgley. Cambridge, UK: Cambridge University Press, s. 571–657. DOI: 10.1017/CB09781107415324.016.
- Brand, John Charles Drury (2017). *Lines of Light*. Routledge.
- Calvo, AI, C Alves, A Castro, V Pont, AM Vicente ja R Fraile (2013). “Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues”. *Atmospheric Research* 120, s. 1–28.
- Contreras, Victor, Ricardo Valencia, Jairo Peralta, H Sobral, MA Meneses-Nava ja Horacio Martinez (2018). “Chemical elemental analysis of single acoustic-levitated water droplets by laser-induced breakdown spectroscopy”. *Optics letters* 43.10, s. 2260–2263.



- Cunningham, Emma (1910). "On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium". *Proc. R. Soc. Lond. A* 83.563, s. 357–365.
- Davis, E James (1985). "Electrodynamic balance stability characteristics and applications to the study of aerocolloidal particles". *Langmuir* 1.3, s. 379–387.
- Davis, E James ja Periasamy Ravindran (1982). "Single particle light scattering measurements using the electrodynamic balance". *Aerosol Science and Technology* 1.3, s. 337–350.
- Davis, E James ja AK Ray (1980). "Single aerosol particle size and mass measurements using an electrodynamic balance". *Journal of Colloid and Interface Science* 75.2, s. 566–576.
- Davis, E James ja Gustav Schweiger (2012). *The airborne microparticle: its physics, chemistry, optics, and transport phenomena*. Springer Science & Business Media.
- De Boer, G, Hugh Morrison, MD Shupe ja R Hildner (2011). "Evidence of liquid dependent ice nucleation in high-latitude stratiform clouds from surface remote sensors". *Geophysical Research Letters* 38.1.
- De Hoffmann, Edmond (2000). "Mass spectrometry". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Decarlo, Peter F., Joel R. Kimmel, Achim Trimborn, Megan J. Northway, John T. Jayne, Allison C. Aiken, Marc Gonin, Katrin Fuhrer, Thomas Horvath, Kenneth S. Docherty ja et al. (2006). "Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer". *Analytical Chemistry* 78.24, s. 8281–8289. DOI: 10.1021/ac061249n.
- DeMott, Paul J, DJ Cziczo, AJ Prenni, DM Murphy, SM Kreidenweis, DS Thomson, R Borys ja DC Rogers (2003). "Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100.25, s. 14655–14660.
- DeMott, Paul J, Anthony J Prenni, Xiaohong Liu, Sonia M Kreidenweis, Markus D Petters, Cynthia H Twohy, MS Richardson, T Eidhammer ja DC Rogers (2010). "Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate". *Proceedings of the National Academy of Sciences*.
- DeMott, Paul J, Thomas CJ Hill, Christina S McCluskey, Kimberly A Prather, Douglas B Collins, Ryan C Sullivan, Matthew J Ruppel, Ryan H Mason, Victoria E Irish, Taehyoung Lee et al. (2016). "Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113.21, s. 5797–5803.
- Deng, Zhifang ja Joseph H Eberly (1985). "Multiphoton absorption above ionization threshold by atoms in strong laser fields". *JOSA B* 2.3, s. 486–493.

- Duft, Denis, Tobias Achtzehn, Rene Müller, Bernd A Huber ja Thomas Leisner (2003). "Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets". *Nature* 421.6919, s. 128.
- Ebert, M, A Worringen, N Benker, S Mertes, E Weingartner ja S Weinbruch (2011). "Chemical composition and mixing-state of ice residuals sampled within mixed phase clouds". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.6, s. 2805–2816.
- Fornarini, L, F Colao, R Fantoni, V Lazic ja V Spizzicchio (2005). "Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: a theoretical and experimental approach". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60.7-8, s. 1186–1201.
- Frickel, Robert H, Roy E Shaffer ja James B Stamatoff (1978). *Chambers for the Electrodynamical Containment of Charged Aerosol Particles*. Tekninen raportti. ARMY ARMAMENT RESEARCH ja DEVELOPMENT COMMAND ABERDEEN PROVING GROUND MD CHEMICAL SYSTEMS LAB.
- Fröhlich-Nowoisky, Janine, Thomas CJ Hill, Bernhard G Pummer, Petya Yordanova, Gary D Franc ja Ulrich Pöschl (2015). "Ice nucleation activity in the widespread soil fungus *Mortierella alpina*". *Biogeosciences* 12.4, s. 1057–1071.
- Fuchs, NA (1963). "On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere". *Geofisica pura e applicata* 56.1, s. 185–193.
- Gardiner, B, D Lamb, RL Pitter, J Hallett ja CPR Saunders (1985). "Measurements of initial potential gradient and particle charges in a Montana summer thunderstorm". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 90.D4, s. 6079–6086.
- Garimella, Sarvesh, Thomas Bjerring Kristensen, Karolina Ignatius, Andre Welte, Jens Voigtlander, Gourihar R Kulkarni, Frank Sagan, Gregory Lee Kok, James Dorsey, Leonid Nichman et al. (2016). "The SPectrometer for Ice Nuclei (SPIN): an instrument to investigate ice nucleation". *Atmospheric Measurement Techniques (Online)* 9.PNNL-SA-119306.
- Gebhart, J ja H Straubel (1965). "Study of light scattering by nonabsorbing spherical particles near the boundary of geometrical optics (Laser-beam scattering by individually introduced charged polystyrene spherical particles and droplets of naphthalene and water in combination)". *ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE PHYSIK* 20.2, s. 145–149.
- Hahn, David W ja Nicolás Omenetto (2010). "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community". *Applied spectroscopy* 64.12, 335A–366A.
- Hamzaoui, S, R Khleifia, N Jaidane ja Z Ben Lakhdar (2011). "Quantitative analysis of pathological nails using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique". *Lasers in Medical Science* 26.1, s. 79–83.

- Harrison, Alexander D, Thomas F Whale, Michael A Carpenter, Mark A Holden, Lesley Neve, Daniel O'Sullivan, Jesus Vergara Temprado ja Benjamin J Murray (2016). "Not all feldspars are equal: a survey of ice nucleating properties across the feldspar group of minerals". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.17, s. 10927–10940.
- Hartung, WH ja CT Avedisian (1992). "On the electrodynamic balance". *Proc. R. Soc. Lond. A* 437.1900, s. 237–266.
- Heinisch, Christian, Jon B Wills, Jonathan P Reid, Theo Tschudi ja Cameron Tropea (2009). "Temperature measurement of single evaporating water droplets in a nitrogen flow using spontaneous Raman scattering". *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.42, s. 9720–9728.
- Hewitt, GW (1957). "The charging of small particles for electrostatic precipitation". *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part I: Communication and Electronics* 76.3, s. 300–306.
- Hinds, William C (1999). "Aerosol Technology: Properties". *Behavior, and Measurement of airborne Particles (2nd.*
- Hiranuma, Naruki, Stefanie Augustin-Bauditz, Heinz Bingemer, Carsten Budke, J Curtius, Anja Danielczok, K Diehl, Katharina Dreischmeier, Martin Ebert, F Frank et al. (2015). "A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: a comparison of 17 ice nucleation measurement techniques". *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.5, s. 2489–2518.
- Hollas, J Michael (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Hopkins, Rebecca J, Laura Mitchem, Andrew D Ward ja Jonathan P Reid (2004). "Control and characterisation of a single aerosol droplet in a single-beam gradient-force optical trap". *Physical Chemistry Chemical Physics* 6.21, s. 4924–4927.
- Hudson, Paula K, Daniel M Murphy, Daniel J Cziczo, David S Thomson, Joost A De Gouw, Carsten Warneke, John Holloway, Hans-Jürg Jost ja Gerd Hübler (2004). "Biomass-burning particle measurements: Characteristic composition and chemical processing". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109.D23.
- Högström, Richard, Paul Quincey, Dimitris Sarantaridis, Felix Lüönd, Andreas Nowak, Francesco Riccobono, Thomas Tuch, Hiromu Sakurai, Miles Owen, Martti Heinonen et al. (2014). "First comprehensive inter-comparison of aerosol electrometers for particle sizes up to 200 nm and concentration range 1000 cm<sup>-3</sup> to 17 000 cm<sup>-3</sup>". *Metrologia* 51.3, s. 293.
- Intra, Panich ja Nakorn Tipayawong (2005). "Approach to characterization of a diode type corona charger for aerosol size measurement".
- Jenkins, Francis A ja Harvey E White (1937). *Fundamentals of optics*. Tata McGraw-Hill Education.

- Järvinen, A, P Heikkilä, J Keskinen ja J Yli-Ojanperä (2017). “Particle charge-size distribution measurement using a differential mobility analyzer and an electrical low pressure impactor”. *Aerosol Science and Technology* 51.1, s. 20–29.
- Järvinen, Samu T., Sampo Saari, Jorma Keskinen ja Juha Toivonen (2014). “Detection of Ni, Pb and Zn in water using electrodynamic single-particle levitation and laser-induced breakdown spectroscopy”. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 99, s. 9–14. DOI: 10.1016/j.sab.2014.06.007.
- Järvinen, Samu T. ja Juha Toivonen (2016). “Analysis of single mass-regulated particles in precisely controlled trap using laser-induced breakdown spectroscopy”. *Optics Express* 24.2, s. 1314. DOI: 10.1364/oe.24.001314.
- Kalliokoski, Joni (2015). “Nanohiukkasten varaustehokkuuden kasvattaminen veden kondensaatiokasvun avulla, Diplomityö”.
- Kamphus, Michael, M Ettner-Mahl, T Klimach, F Drewnick, L Keller, DJ Cziczo, S Mertes, S Borrmann ja J Curtius (2010). “Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the Cloud and Aerosol Characterization Experiment (CLACE 6)”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.16, s. 8077–8095.
- Kiselev, Alexei, Felix Bachmann, Philipp Pedevilla, Stephen J Cox, Angelos Michaelides, Dagmar Gerthsen ja Thomas Leisner (2016). “Active sites in heterogeneous ice nucleation—the example of K-rich feldspars”. *Science*, aai8034.
- Klein, Holger, Werner Haunold, Ulrich Bundke, Bjoern Nillius, Thomas Wetter, Stephan Schallenberg ja Heinz Bingemer (2010). “A new method for sampling of atmospheric ice nuclei with subsequent analysis in a static diffusion chamber”. *Atmospheric Research* 96.2-3, s. 218–224.
- Knopf, DA, PA Alpert, Bingbing Wang ja JY Aller (2011). “Stimulation of ice nucleation by marine diatoms”. *Nature Geoscience* 4.2, s. 88.
- Knutson, EO ja KT Whitby (1975). “Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications”. *Journal of Aerosol Science* 6.6, s. 443–451.
- Koop, Thomas, Beiping Luo, Athanasios Tsias ja Thomas Peter (2000). “Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions”. *Nature* 406.6796, s. 611.
- Korolev, Alexei, Greg McFarquhar, Paul R Field, C Franklin, P Lawson, Z Wang, E Williams, Steven J Abel, D Axisa, S Borrmann et al. (2017). “Mixed-Phase Clouds: Progress and Challenges”. *Meteorological Monographs* 58, s. 5–1.
- Kramida, A., Yu. Ralchenko, J. Reader ja NIST ASD Team (2018) (2018). *NIST Atomic Spectra Database (version 5.6)*, [Online], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>. URL: <https://physics.nist.gov/asd> (viitattu 15.10.2018).

- Kulkarni, Pramod, Paul A Baron ja Klaus Willeke (2011). *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. John Wiley & Sons.
- Kumai, Motoi (1961). "Snow crystals and the identification of the nuclei in the northern United States of America". *Journal of Meteorology* 18.2, s. 139–150.
- Laucks, ML, G Roll, G Schweiger, Davis ja EJ (2000). "Physical and chemical (Raman) characterization of bioaerosols—pollen". *Journal of Aerosol Science* 31.3, s. 307–319.
- Lee, Alex KY ja Chak K Chan (2007). "Single particle Raman spectroscopy for investigating atmospheric heterogeneous reactions of organic aerosols". *Atmospheric Environment* 41.22, s. 4611–4621.
- Lee, Alex KY, TY Ling ja Chak K Chan (2008). "Understanding hygroscopic growth and phase transformation of aerosols using single particle Raman spectroscopy in an electrodynamic balance". *Faraday discussions* 137, s. 245–263.
- Li, Qingzhao, Changsui Zhao, Xiaoping Chen, Weifang Wu ja Yingjie Li (2009). "Comparison of pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures by thermo-gravimetric analysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85.1-2, s. 521–528.
- Lohmann, Ulrike ja K Diehl (2006). "Sensitivity studies of the importance of dust ice nuclei for the indirect aerosol effect on stratiform mixed-phase clouds". *Journal of the Atmospheric Sciences* 63.3, s. 968–982.
- Loo, Billy W ja Christopher P Cork (1988). "Development of high efficiency virtual impactors". *Aerosol Science and Technology* 9.3, s. 167–176.
- Lüönd, F, O Stetzer, A Welti ja U Lohmann (2010). "Experimental study on the ice nucleation ability of size-selected kaolinite particles in the immersion mode". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115.D14.
- Maki, Leroy R, Elizabeth L Galyan, Mei-Mon Chang-Chien ja Daniel R Caldwell (1974). "Ice nucleation induced by *Pseudomonas syringae*". *Applied microbiology* 28.3, s. 456–459.
- Mertes, S, B Verheggen, S Walter, P Connolly, M Ebert, J Schneider, KN Bower, J Cozic, S Weinbruch, U Baltensperger et al. (2007). "Counterflow virtual impactor based collection of small ice particles in mixed-phase clouds for the physico-chemical characterization of tropospheric ice nuclei: Sampler description and first case study". *Aerosol Science and Technology* 41.9, s. 848–864.
- Millikan., R. A. (1913). "On the Elementary Electrical Charge and the Avogadro Constant". *Physical Review* 2.2, s. 109–143. DOI: 10.1103/physrev.2.109.
- Mishchenko, Michael I, William B Rossow, Andreas Macke ja Andrew A Lacis (1996). "Sensitivity of cirrus cloud albedo, bidirectional reflectance and optical thickness retrieval accuracy to ice particle shape". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 101.D12, s. 16973–16985.

- Morrison, Hugh, Gijs De Boer, Graham Feingold, Jerry Harrington, Matthew D Shupe ja Kara Sulia (2012). “Resilience of persistent Arctic mixed-phase clouds”. *Nature Geoscience* 5.1, s. 11.
- Murray, BJ, SL Broadley, TW Wilson, SJ Bull, RH Wills, HK Christenson ja EJ Murray (2010). “Kinetics of the homogeneous freezing of water”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.35, s. 10380–10387.
- Murray, BJ, D O’sullivan, JD Atkinson ja ME Webb (2012). “Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets”. *Chemical Society Reviews* 41.19, s. 6519–6554.
- Möhler, O, O Stetzer, S Schaefers, C Linke, M Schnaiter, R Tiede, H Saathoff, M Krämer, A Mangold, P Budz et al. (2003). “Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3.1, s. 211–223.
- Newton, Isaac (1979). *Opticks, or, a treatise of the reflections, refractions, inflections & colours of light*. Courier Corporation.
- Nobel Media AB (2018). *All Nobel Prizes in Physics*, NobelPrize.org. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/uncategorized/all-nobel-prizes-in-physics> (viitattu 05.09.2018).
- Noll, Reinhard (2011). “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy”. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, s. 7–15. DOI: 10.1007/978-3-642-20668-9\_2.
- O’Sullivan, Daniel, Benjamin J Murray, James F Ross ja Michael E Webb (2016). “The adsorption of fungal ice-nucleating proteins on mineral dusts: a terrestrial reservoir of atmospheric ice-nucleating particles”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.12, s. 7879–7887.
- Paul, Wolfgang ja Helmut Steinwedel (1953). “Notizen: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld”. *Zeitschrift für Naturforschung A* 8.7. DOI: 10.1515/zna-1953-0710.
- Phillips, Vaughan TJ, Leo J Donner ja Stephen T Garner (2007). “Nucleation processes in deep convection simulated by a cloud-system-resolving model with double-moment bulk microphysics”. *Journal of the atmospheric sciences* 64.3, s. 738–761.
- Pratt, Kerri A, Paul J DeMott, Jeffrey R French, Zhien Wang, Douglas L Westphal, Andrew J Heymsfield, Cynthia H Twohy, Anthony J Prenni ja Kimberly A Prather (2009). “In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals”. *Nature Geoscience* 2.6, s. 398.
- Prospero, Joseph M, Paul Ginoux, Omar Torres, Sharon E Nicholson ja Thomas E Gill (2002). “Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product”. *Reviews of geophysics* 40.1, s. 2–1.

- Pruppacher, Hans R ja James D Klett (2012). *Microphysics of Clouds and Precipitation: Reprinted 1980*. Springer Science & Business Media.
- Pummer, BG, H Bauer, J Bernardi, S Bleicher ja H Grothe (2012). “Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.5, s. 2541–2550.
- Rai, Nilesh K ja AK Rai (2008). “LIBS—an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater”. *Journal of hazardous materials* 150.3, s. 835–838.
- Ray, AK, A Souyri, E James Davis ja Theresa M Allen (1991). “Precision of light scattering techniques for measuring optical parameters of microspheres”. *Applied optics* 30.27, s. 3974–3983.
- Rayleigh, Lord (1882). “XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.87, s. 184–186.
- Richardson, CB, JF Spann ja CA Kurtz (1983). “INVESTIGATION OF AMMONIUM-SULFATE AEROSOLS USING ELECTRODYNAMIC SUSPENSION”. Teoksessa: *AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY*. Vol. 2. 2. ELSEVIER SCIENCE INC 655 AVENUE OF THE AMERICAS, NEW YORK, NY 10010, s. 184–184.
- Rogers, David C, Paul J DeMott, Sonia M Kreidenweis ja Yalei Chen (1998). “Measurements of ice nucleating aerosols during SUCCESS”. *Geophysical research letters* 25.9, s. 1383–1386.
- Rosenfeld, Daniel ja William L Woodley (1989). “Effects of cloud seeding in west Texas”. *Journal of Applied Meteorology* 28.10, s. 1050–1080.
- Rostedt, Antti, Marko Marjamäki ja Jorma Keskinen (2009). “Modification of the ELPI to measure mean particle effective density in real-time”. *Journal of Aerosol Science* 40.9, s. 823–831.
- Saari, S, S Järvinen, T Reponen, J Mensah-Attipoe, P Pasanen, J Toivonen ja J Keskinen (2016). “Identification of single microbial particles using electro-dynamic balance assisted laser-induced breakdown and fluorescence spectroscopy”. *Aerosol Science and Technology* 50.2, s. 126–132.
- Sahoo, PK ja LM Das (2009). “Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Pongamia based biodiesel as fuel in a diesel engine”. *Fuel* 88.6, s. 994–999.
- Schnell, RC ja G Vali (1972). “Atmospheric ice nuclei from decomposing vegetation”. *Nature* 236.5343, s. 163.
- Schweizer, John W ja DN Hanson (1971). “Stability limit of charged drops”. *Journal of Colloid and Interface Science* 35.3, s. 417–423.
- Shupe, Matthew D ja Janet M Intrieri (2004). “Cloud radiative forcing of the Arctic surface: The influence of cloud properties, surface albedo, and solar zenith angle”. *Journal of Climate* 17.3, s. 616–628.

- Singh, Jagdish P ja Surya Narayan Thakur (2007). *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Elsevier.
- Sirven, J-B, P Dewalle, C Quéré, V Fauvet, M Tabarant, S Motellier, L Golanski, A Guiot, M Amdaoud, S Clavaguera et al. (2017). “Assessment of exposure to airborne carbon nanotubes by laser-induced breakdown spectroscopy analysis of filter samples”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32.10, s. 1868–1877.
- Spracklen, DV, KS Carslaw, U Pöschl, A Rap ja PM Forster (2011). “Global cloud condensation nuclei influenced by carbonaceous combustion aerosol”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.17, s. 9067–9087.
- Straubel, H (1956). “HZ, Mass determination of below microgram particles by electrostatic charging for the purpose of microanalysis”. *Z. Electrochem.* 6J2 6.1033, s. 1036.
- (1959). “Rate of evaporation and changes in the electrical charge of drops”. *Dec-hema Monograph* 32, s. 153–59.
- (1982). “Optical observations during chemical reactions”. *Science of The Total Environment* 23, s. 259–264.
- Tegen, Ina ja Inez Fung (1995). “Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification”. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100.D9, s. 18707–18726.
- Thomsen, Volker (2006). “A timeline of atomic spectroscopy”. *SPECTROSCOPY-SPRINGFIELD THEN EUGENE THEN DULUTH-* 21.10, s. 32.
- Tipler, Paul A ja Ralph Llewellyn (2003). *Modern physics*. Macmillan.
- Twomey, S (1974). “Pollution and the planetary albedo”. *Atmospheric Environment (1967)* 8.12, s. 1251–1256.
- Vaniman, DT, DL Bish, DW Ming, TF Bristow, RV Morris, DF Blake, SJ Chipera, SM Morrison, AH Treiman, EB Rampe et al. (2014). “Mineralogy of a mudstone at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars”. *Science* 343.6169, s. 1243480.
- Weiss-Wrana, K (1983). “Optical properties of interplanetary dust-Comparison with light scattering by larger meteoritic and terrestrial grains”. *Astronomy and Astrophysics* 126, s. 240–250.
- Whale, Thomas F (2018). “Ice Nucleation in Mixed-Phase Clouds”. Teoksessa: *Mixed-Phase Clouds*. Elsevier, s. 13–41.
- Widmann, John F, Christopher L Aardahl ja E James Davis (1998). “Microparticle Raman spectroscopy”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 17.6, s. 339–345.
- Wollaston, William Hyde (1802). “XII. A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection”. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* 92, s. 365–380.
- Vonnegut, Bernard (1947). “The nucleation of ice formation by silver iodide”. *Journal of applied physics* 18.7, s. 593–595.



- Woodley, William L (1970). “Rainfall Enhancement by Dynamic Cloud Modification: Massive silver iodide seeding causes rainfall increases from single clouds over southern Florida.” *Science (New York, NY)* 170.3954, s. 127–132.
- Wuerker, Ralph F, Haywood Shelton ja RV Langmuir (1959). “Electrodynamic containment of charged particles”. *Journal of Applied Physics* 30.3, s. 342–349.
- Xue, Lulin, Sarah A Tessendorf, Eric Nelson, Roy Rasmussen, Daniel Breed, Shaun Parkinson, Pat Holbrook ja Derek Blestrud (2013). “Implementation of a silver iodide cloud-seeding parameterization in WRF. Part II: 3D simulations of actual seeding events and sensitivity tests”. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 52.6, s. 1458–1476.
- Yli-Ojanperä, Jaakko, Jyrki M Mäkelä, Marko Marjamäki, Antti Rostedt ja Jorma Keskinen (2010). “Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR)”. *Journal of Aerosol Science* 41.8, s. 719–728.
- Zender, Charles S, RLRL Miller ja Ina Tegen (2004). “Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates”. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 85.48, s. 509–512.
- Zolles, Tobias, Julia Burkart, Thomas Häusler, Bernhard Pummer, Regina Hitzemberger ja Hinrich Grothe (2015). “Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles”. *The Journal of Physical Chemistry A* 119.11, s. 2692–2700.